

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

K-230Kanpe

Box No. I TITLE OF INVENTION

POLYORTHOESTER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Kansai Paint Co., Ltd.
33-1, Kanzaki-cho, Amagasaki-shi,
HYOGO 661-8555 JAPAN

This person is also inventor.

Telephone No.

Faximile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

all designated States

all designated States except the United States of America

the United States of America only

the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Hisashi ISAKA
24-18, Nurumizunishi 2-chome, Atsugi-shi,
KANAGAWA 243-0039 JAPAN

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

all designated States

all designated States except the United States of America

the United States of America only

the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Telephone No.

(6078) Heikichi ODAJIMA, patent attorney

03-3585-2256

(6314) Hideo FUKURA, patent attorney

Faximile No.

(7421) Yoji ESUMI, patent attorney

81-3-3582-3521

Odajima Patent Office, Nippon Jitensha Bldg., 9-15
Akasaka 1-chome, Minato-ku, TOKYO 107-0052 JAPAN

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.



Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Hiroyuki HONMA
Kansai Paint Co., Ltd. Hiratsuka-ryo,
13-2, Higashiyawata 4-chome, Hiratsuka-shi,
KANAGAWA 254-0016 JAPAN

This person is:

 applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

 all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Yoshizumi MATSUNO
348-9, Shimo-otsuki, Hadano-shi,
KANAGAWA 257-0004 JAPAN

This person is:

 applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

 all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Haruhiko AIDA
16-4, Higashinakahara 2-chome, Hiratsuka-shi,
KANAGAWA 254-0077 JAPAN

This person is:

 applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

 all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

 applicant only applicant and inventor inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

 all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.



Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT

EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT

EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT

OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

<input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates	<input type="checkbox"/> LR Liberia
<input type="checkbox"/> AL Albania	<input type="checkbox"/> LS Lesotho
<input type="checkbox"/> AM Armenia	<input type="checkbox"/> LT Lithuania
<input type="checkbox"/> AT Austria	<input type="checkbox"/> LU Luxembourg
<input type="checkbox"/> AU Australia	<input type="checkbox"/> LV Latvia
<input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan	<input type="checkbox"/> MA Morocco
<input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina	<input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova
<input type="checkbox"/> BB Barbados	<input type="checkbox"/> MG Madagascar
<input type="checkbox"/> BG Bulgaria	<input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia
<input type="checkbox"/> BR Brazil	<input type="checkbox"/> MN Mongolia
<input type="checkbox"/> BY Belarus	<input type="checkbox"/> MW Malawi
<input checked="" type="checkbox"/> CA Canada	<input type="checkbox"/> MX Mexico
<input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein	<input type="checkbox"/> NO Norway
<input type="checkbox"/> CN China	<input type="checkbox"/> NZ New Zealand
<input type="checkbox"/> CR Costa Rica	<input type="checkbox"/> PL Poland
<input type="checkbox"/> CU Cuba	<input type="checkbox"/> PT Portugal
<input type="checkbox"/> CZ Czech Republic	<input type="checkbox"/> RO Romania
<input type="checkbox"/> DE Germany	<input type="checkbox"/> RU Russian Federation
<input type="checkbox"/> DK Denmark	<input type="checkbox"/> SD Sudan
<input type="checkbox"/> DM Dominica	<input type="checkbox"/> SE Sweden
<input type="checkbox"/> EE Estonia	<input type="checkbox"/> SG Singapore
<input type="checkbox"/> ES Spain	<input type="checkbox"/> SI Slovenia
<input type="checkbox"/> FI Finland	<input type="checkbox"/> SK Slovakia
<input type="checkbox"/> GB United Kingdom	<input type="checkbox"/> SL Sierra Leone
<input type="checkbox"/> GD Grenada	<input type="checkbox"/> TJ Tajikistan
<input type="checkbox"/> GE Georgia	<input type="checkbox"/> TM Turkmenistan
<input type="checkbox"/> GH Ghana	<input type="checkbox"/> TR Turkey
<input type="checkbox"/> GM Gambia	<input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago
<input type="checkbox"/> HR Croatia	<input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania
<input type="checkbox"/> HU Hungary	<input type="checkbox"/> UA Ukraine
<input type="checkbox"/> ID Indonesia	<input type="checkbox"/> UG Uganda
<input type="checkbox"/> IL Israel	<input checked="" type="checkbox"/> US United States of America
<input type="checkbox"/> IN India	<input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan
<input type="checkbox"/> IS Iceland	<input type="checkbox"/> VN Viet Nam
<input checked="" type="checkbox"/> JP Japan	<input type="checkbox"/> YU Yugoslavia
<input type="checkbox"/> KE Kenya	<input type="checkbox"/> ZA South Africa
<input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan	<input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe
<input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea	
<input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea	
<input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan	
<input type="checkbox"/> LC Saint Lucia	
<input type="checkbox"/> LK Sri Lanka	

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.			
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:	national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 17. 09. 99	Pat. Application No. 263820/99	Japan			
item (2) 22. 10. 99	Pat. Application No. 300894/99	Japan			
item (3) 29. 11. 99	Pat. Application No. 337837/99	Japan			

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1), (2), (3)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / JP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request	4
description (excluding sequence listing part)	48
claims	7
abstract	1
drawings	0
sequence listing part of description	0
Total number of sheets	60

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

- 1. fee calculation sheet
- 5. priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
- 2. patent revenue stamps
- 6. translation of international application into (language):
- 3. certificate of payment of fee
- 7. separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
- 4. separate signed power of attorney
- 8. nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
- 9. statement explaining lack of signature
- 9. other (specify):

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application: Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

(6078) Heikichi ODAJIMA
patent attorney

(6314) Hideo FUKAURA
patent attorney

(7421) Yoji ESUMI
patent attorney

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	<input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 K-230Kanpe	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPOO/06220	国際出願日 (日.月.年) 12.09.00	優先日 (日.月.年)	17.09.99
出願人(氏名又は名称) 関西ペイント株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第_____図とする。 出願人が示したとおりである.

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 1-10, 15-30 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
 請求項1は、係る化合物の化学構造を具体的に把握できるほどに明確に記載されないと認められない。そして、請求項1を引用している請求項2-10, 15-30に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int CL. C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int CL. C07D317/00-72, C07D319/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Narain, R. P. & Kaur, A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.) 21.3月.1991 (21.03.91) &US, 5030457, A &JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 23.9月.1998 (23.09.98) &DE, 19711758, A &JP, 10-306090, A &US, 5932747, A	11-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

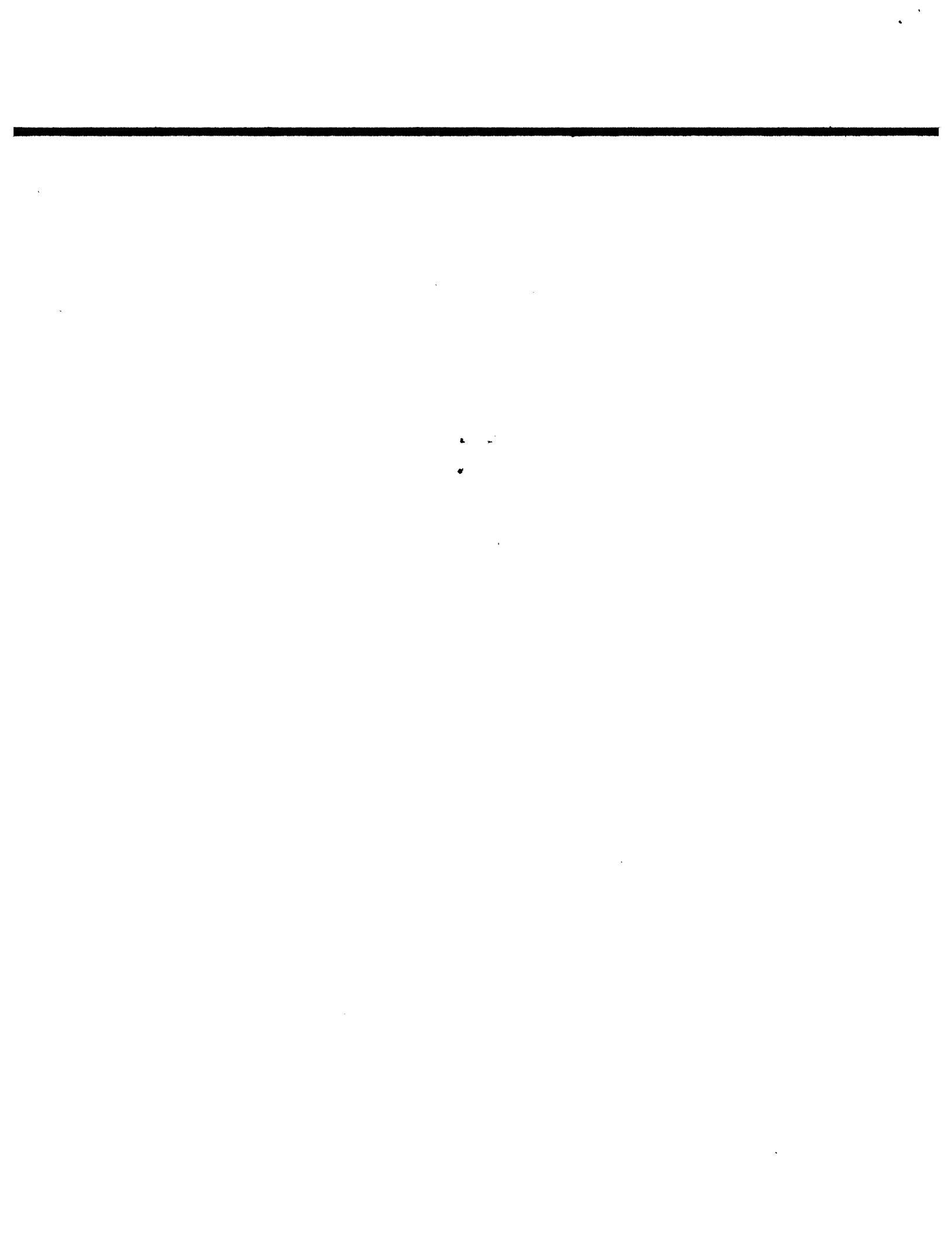
大宅 郁治

印
4 P 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PA	JP, 2000-144040, A (関西ペイント株式会社) 25.5月.2000 (25.05.00) ファミリーなし	11-14



67

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

REC'D 12 OCT 2001
WIPO PCT

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 K-230Kanpe	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPOO/06220	国際出願日 (日.月.年) 12.09.00	優先日 (日.月.年) 17.09.99
国際特許分類 (IPC)	Int CL. 7 C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00	
出願人（氏名又は名称） 関西ペイント株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。
<input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input checked="" type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.03.01	国際予備審査報告を作成した日 25.09.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高岡 裕美 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3492
	4P 9737



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 國際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



III. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

1. 次に関して、当該請求の範囲に記載されている発明の新規性、進歩性又は産業上の利用可能性につき、次の理由により審査しない。

 国際出願全体 請求の範囲 1-10, 15-30

理由：

この国際出願又は請求の範囲 _____ は、国際予備審査をすることを要しない次の事項を内容としている（具体的に記載すること）。

明細書、請求の範囲若しくは図面（次に示す部分）又は請求の範囲 1-10, 15-30 の記載が、不明確であるため、見解を示すことができない（具体的に記載すること）。

請求項1は、生成物であるポリオルトエステルの化学構造に関する記載は(a)～(c)を反応させることしかなく、このような記載では、要素(a)～(c)が如何なる部位で結合しているか等、ポリオルトエステルの化学構造を具体的に把握するために必要な情報が十分に開示されているものとは認められない。

そして、請求項1を引用している請求項2-10, 15-30に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。

全部の請求の範囲又は請求の範囲 _____ が、明細書による十分な裏付けを欠くため、見解を示すことができない。

請求の範囲 1-10, 15-30 について、国際調査報告が作成されていない。

2. スクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附属書C（塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のためのガイドライン）に定める基準を満たしていないので、有効な国際予備審査をすることができない。

 書面による配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。 フレキシブルディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 11-14 有
請求の範囲 _____ 無

進歩性 (I S)

請求の範囲 11-14 有
請求の範囲 _____ 無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 11-14 有
請求の範囲 _____ 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した如何なる文献にも、この出願の請求の範囲11-12に係る化合物、及び、請求の範囲13-14に係るような要素(a)～(c)を反応させることによるポリオルトエステルの製造方法は記載されておらず、また当業者がこれを自明に導き出せるような示唆も見当たらない。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D317/00-72, C07D319/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Narain, R. P. & Kaur. A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.), 21 March, 1991 (21.03.91) & US, 5030457, A & JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT), 23 September, 1998 (23.09.98) & DE, 19711758, A & JP, 10-306090, A & US, 5932747, A	11-14
PA	JP, 2000-144040, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 25 May, 2000 (25.05.00) (Family: none)	11-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1-10,15-30
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 1 is not considered to contain a clear statement so that a definite chemical structure of the claimed compound can be understood. For the same reason, it is not considered that the compounds and compositions containing that compound which are disclosed in claims 2-10 and 15-30, in which claim 1 is referred to, are clear.
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

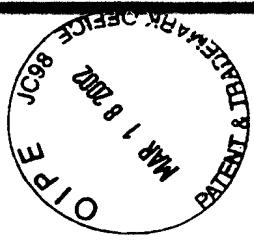
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.



Translation

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference K-230Kanpe	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/06220	International filing date (<i>day/month/year</i>) 12 September 2000 (12.09.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 17 September 1999 (17.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 317/34, 319/06, C09D 11/10, 167/00, C09J 167/00		
Applicant KANSAI PAINT CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 March 2001 (22.03.01)	Date of completion of this report 25 September 2001 (25.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

the entire international application.
 claims Nos. 1-10,15-30

because:

the said international application, or the said claims Nos. _____ relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 1-10,15-30 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

The description concerning the chemical structure of a produced polyorthoester in claim 1 simply refers to the reaction of compounds (a), (b) and (c), and this description cannot be considered to sufficiently disclose the necessary information for particularly identifying the chemical structure of the polyorthoester such as what regions the compounds (a), (b) and (c) are combined at.

The compound and the composition containing said compound described in claims 2-10 and 15-30 that quote claim 1 cannot be considered to be clear either for the same reason.

the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
 no international search report has been established for said claims Nos. 1-10,15-30.

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
 the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

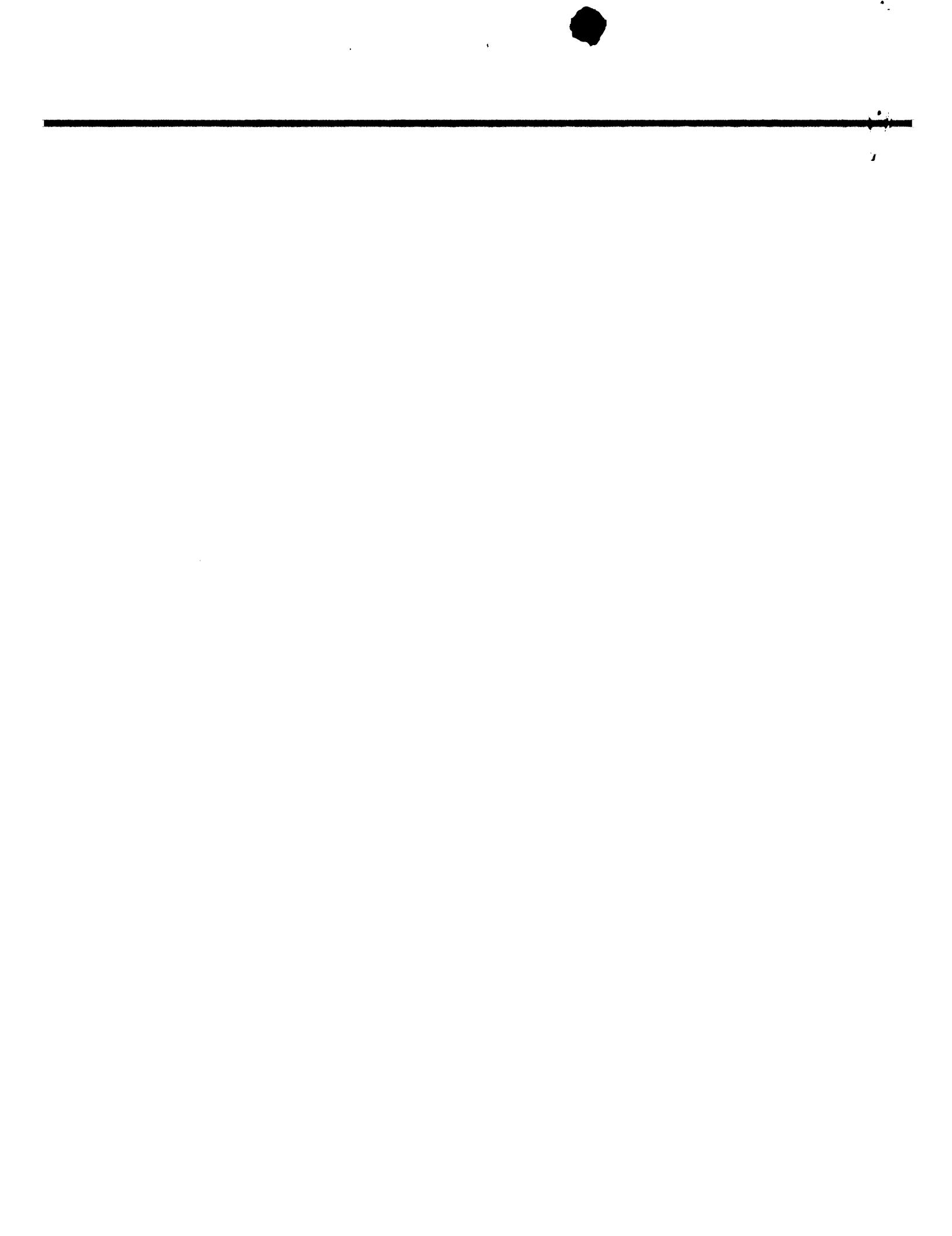


INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	11-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the documents cited in the ISR (A) describes (1) the compound described in claims 11 and 12 of the present application or (2) the method of producing a polyorthoester by letting compounds (a), (b) and (c) react with each other, described in claims 13 and 14, or (B) suggests anything to allow a person skilled in the art to derive the same obviously.





P.B.5818 – Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
+31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Offic

Branch at
The Hague
Search
division

Offic européen
d s br vets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Albrecht, Thomas, Dr.
Kraus & Weisert,
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

09. Dez. 2002

Patentanwälte
KRAUS & WEISERT

Datum/Date

09.12.02

Zeichen/Ref./Réf. 12243EP/eg	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°./Patent Nr. /Patent No./Brevet n°. 00957113.4-2117-JP0006220
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire KANSAI PAINT CO., LTD.	

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division:

abstract

title

The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.

The following figure will be published together with the abstract: NONE

SN 10/081205



REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



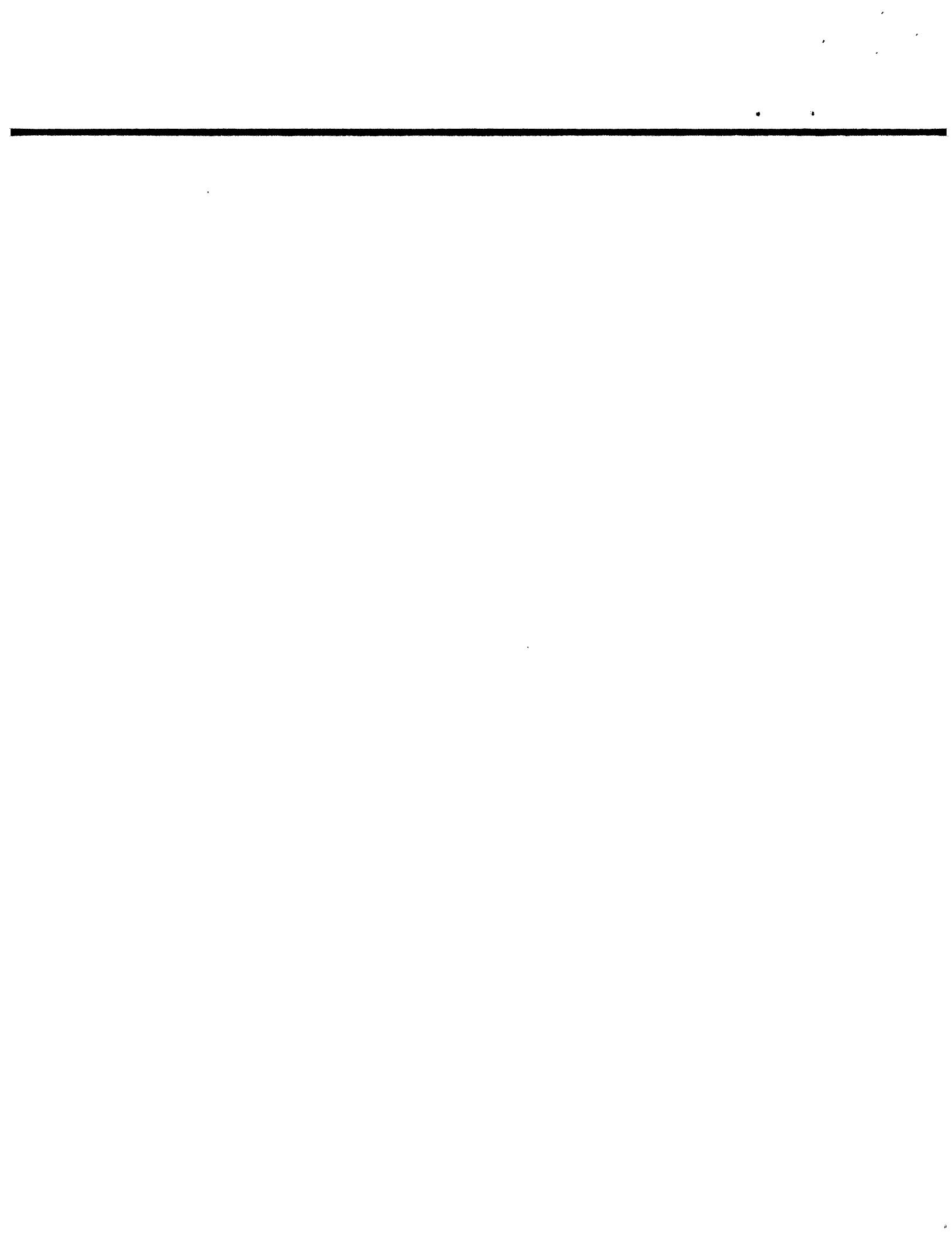


**SUPPLEMENTARY
PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number

which under Rule 45 of the European Patent Convention shall be considered, for the purposes of subsequent proceedings, as the European search report

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT															
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)												
X	<p>DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; RN 8001962, 25 January 1999 (1999-01-25) XP002219980</p> <p>& CHEN ET AL.: TETRAHEDRON, vol. 54, no. 31, 1998, pages 9067-9078, ----</p>	1-11	C07D317/34 C07D319/06 C09D167/00 C09J167/00												
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DN - 114:62063, XP002219981</p> <p>* abstract; example 391 *</p> <p>& HOUGHTON, ROY P.; DUNLOP, JANE E.: "Enhanced reactivity of chelating ortho esters and dithio ortho esters" SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol. 20, no. 16, 1990, pages 2387-23400, ----</p> <p>-/-</p>	1-11													
<p>The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.</p> <p>INCOMPLETE SEARCH</p> <p>The Search Division considers that the present application, or some or all of its claims, does/do not comply with the EPC to such an extent that a meaningful search into the state of the art cannot be carried out, or can only be carried out partially, for the following claims:</p> <p>Claims searched completely :</p> <p>Claims searched incompletely :</p> <p>Claims not searched :</p> <p>Reason for the limitation of the search: see sheet C</p>															
<p>2</p> <table border="1"> <tr> <td>Place of search</td> <td>Date of completion of the search</td> <td>Examiner</td> </tr> <tr> <td>MUNICH</td> <td>8 November 2002</td> <td>Grassi, D</td> </tr> <tr> <td colspan="3">CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document </td> <td> T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document </td> </tr> </table> <p>EPO FORM 1503 03.82 (P04C20)</p>				Place of search	Date of completion of the search	Examiner	MUNICH	8 November 2002	Grassi, D	CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document
Place of search	Date of completion of the search	Examiner													
MUNICH	8 November 2002	Grassi, D													
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS															
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document													





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
X	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE; RN 5171287, 1992 XP002219982 * abstract * & ODINOKOV ET AL.: J. ORG. CHEM. USSR (ENGL. TRANSL.), vol. 16, 1980, pages 453-463, ----	1-11	
X	US 3 514 428 A (WOOD LOUIS L) 26 May 1970 (1970-05-26) * examples V,XXIV *	1-11	
X	US 4 101 323 A (BUHR GERHARD ET AL) 18 July 1978 (1978-07-18) * column 5, line 16-58 *	1-11	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
X	US 3 515 694 A (WOOD LOUIS L) 2 June 1970 (1970-06-02) * examples IV,V,XXIV *	1-11	





European Patent
Office

INCOMPLETE SEARCH
SHEET C

Application Number

EP 00 95 7113

Claim(s) searched completely:
11-14

Claim(s) searched incompletely:
1-10, 15-30

Reason for the limitation of the search:

Present claims 1-10 relate to compounds defined in terms of a process of manufacture without any reference to their structure.

The use of process parameters in the present context is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 84 EPC. In the absence of structural features it is impossible to compare the claimed compounds with what is set out in the prior art. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible. Consequently, the search has been restricted to the subject-matter of the claims 11-14.



**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 95 7113

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

08-11-2002

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3514428	A	26-05-1970	NONE			
US 4101323	A	18-07-1978	CH AU AU BE BR CA DE DK ES FR GB IE IT JP JP JP NL SE SE ZA	621416 A5 507618 B2 1243176 A 839974 A1 7601873 A 1093368 A1 2610842 A1 136476 A ,B, 446435 A1 2305757 A1 1548757 A 43574 B1 1057380 B 1297586 C 51120714 A 60020738 B 7603032 A ,B, 412128 B 7602345 A 7601861 A	30-01-1981 21-02-1980 06-10-1977 24-09-1976 28-09-1976 13-01-1981 30-09-1976 28-09-1976 16-03-1978 22-10-1976 18-07-1979 08-04-1981 10-03-1982 20-01-1986 22-10-1976 23-05-1985 29-09-1976 18-02-1980 28-09-1976 30-03-1977	
US 3515694	A	02-06-1970	NONE			



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年3月29日 (29.03.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/21611 A1

(51) 国際特許分類: C07D 317/34,
319/06, C09D 11/10, 167/00, C09J 167/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06220

(22) 国際出願日: 2000年9月12日 (12.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/263820 1999年9月17日 (17.09.1999) JP
特願平11/300894 1999年10月22日 (22.10.1999) JP
特願平11/337837 1999年11月29日 (29.11.1999) JP

(52) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 井坂尚志 (ISAKA, Hisashi) [JP/JP]; 〒243-0039 神奈川県厚木市温水西2丁目24番18号 Kanagawa (JP). 本間裕之 (HONMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4丁目13番2号 関西ペイント株式会社 平塚寮 Kanagawa (JP). 松野吉純 (MATSUNO, Yoshizumi) [JP/JP]; 〒257-0004 神奈川県秦野市下大槻348番地9 Kanagawa (JP). 会田陽彦 (AIDA, Haruhiko) [JP/JP]; 〒254-0077 神奈川県平塚市東中原2丁目16番4 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYORTHOESTER AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物

(57) Abstract: A novel polyorthoester which is obtained by reacting (a) an orthoester such as methyl orthoformate, ethyl orthoformate, methyl orthoacetate, or ethyl orthoacetate, (b) at least one glycol compound selected among α -glycols and β -glycols, and (c) a polyhydroxy compound other than the compound (b), which has a high degree of freedom of molecular design and a low viscosity, and the molecular weight of which can be easily regulated; and a curable composition containing the polyorthoester.

(57) 要約:

本発明は、(a) オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、(b) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(c) 1分子中に2個以上の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物を反応させてなる、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易で新規なポリオルトエステル、並びに該ポリオルトエステルを含有する硬化性組成物に関する。

WO 01/21611 A1



明細書

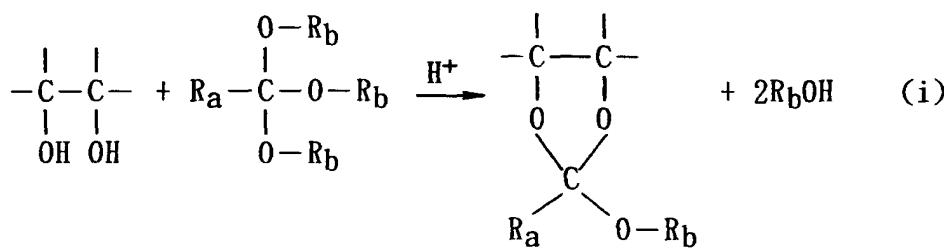
ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物

技術分野

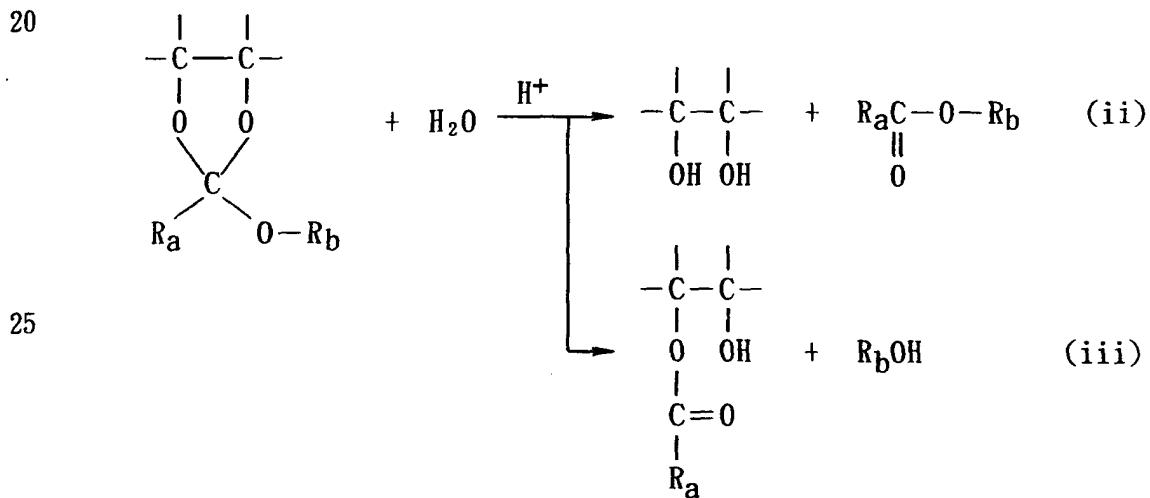
本発明は、ポリオルトエステル及びそれを含有する硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、低粘度で分子量制御が容易であり、且つ分子設計の自由度の高い新規なポリオルトエステル及びその製造方法、ならびに該ポリオルトエステルを含有する低粘度化、高固体分化が可能な硬化性組成物に関する。

背景技術

従来、オルトエステルは脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されている。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の存在下かつ室温のような温和な条件下で、例えば下記式(i)で示すように反応して水酸基を保護する。

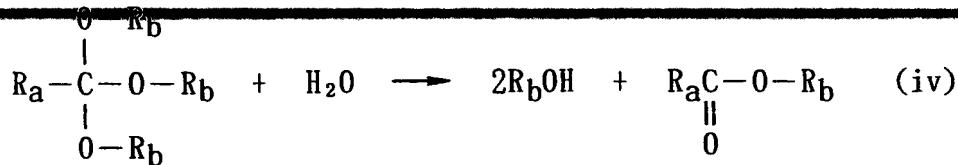


保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式(iii)又は(ii)に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。



また、オルトエステルは一般に容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分子

子のエステルを生成する。

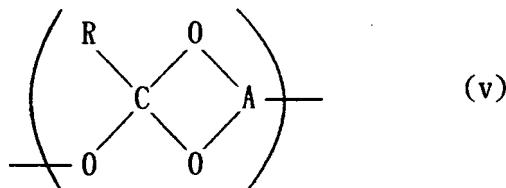


5

オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭63-20325号公報(=米国特許第4,311,782号明細書)にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平5-502465号公報(米国特許第5,824,343号明細書)にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式(v)で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

20



また、特開昭57-42724号公報(=米国特許第4,368,314号明細書)には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてラクトンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭60-233114号公報には、ビシクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と韌性とのバランスに優れる架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又は

トリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

また、E P - A - 8 8 2 1 0 6 には、ビシクロー又はスピローオルトエステル官能性化合物を含む、揮発性有機物質含有量（V O C）が低く且つポットライフが長い塗料組成物が記載されている。しかしながら、この塗料組成物は、原料として、トリオール、テトラオール、ラクトン又はオキセタンを用いることが必要であるため、同様に分子設計の自由度が低いという問題がある。

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると5員環、6員環又はビシクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

オルトエステルのアルコキシ基は、3個ともアルコール交換反応させることができ、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとすることができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3次元化によりゲル化する。

また、従来、多価水酸基含有化合物又は樹脂と硬化剤とを組合せた硬化性樹脂組成物が知られているが、該硬化性樹脂組成物は、水酸基に起因して、粘度が高くなる、相溶性が低下する、基材に塗布したときに極性が高く基材への濡れ性が悪くなる、ポリイソシアネート化合物などの水酸基と常温で反応性を有する硬化剤と混合した場合の貯蔵安定性が悪いなどの問題がある。

本発明の1つの目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを提供することである。

本発明のもう1つの目的は、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを簡単に製造することができる工業的に有用な方法を提供することである。

本発明の別の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固体分化が可能で、相溶性、

基材への濡れ性、貯蔵安定性などが良好な硬化性組成物を提供することである。

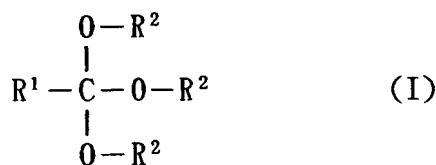
本発明のさらに別の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、硬化性組成物の硬化性や硬度の低下の問題がなく、低粘度化、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性などが良好な硬化性組成物を提供することである。
5

本発明のその他の目的及び特徴は、以下の記載から明らかとなるであろう。

発明の開示

かくして、本発明は、

(a) 下記式(I)



式中、R¹は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個のR²は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、
15
で示されるオルトエステル、

(b) α-グリコール及びβ-グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物、
20

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステルを提供するものである。

また、本発明は、上記オルトエステル(a)と上記グリコール化合物(b)と上記水酸基含有化合物(c)を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法を提供するものである。

25 さらに、本発明は、

(A) 上記のポリオルトエステルと、

(B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤

を含有することを特徴とする硬化性組成物（以下、硬化性組成物Iという）
を提供するものである。

さらにまた、本発明は、

- (1) 下記硬化剤(2)と反応性を有する基体ポリマー、
- (2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー(1)と反応性を有する硬化剤、及び
- 5 (3) 上記のポリオルトエステル

を含有することを特徴とする硬化性組成物(以下、硬化性組成物IIという)を提供するものである。

以下、本発明のポリオルトエステル及び硬化性組成物についてさらに詳細に説明する。

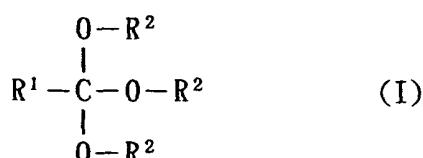
10 ポリオルトエステル：

本発明のポリオルトエステルは、以下に述べるオルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)の反応生成物である。

オルトエステル(a)：

(a) 成分であるオルトエステルは、下記式(I)

15



20

式中、R¹は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個のR²は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示される化合物である。

25

上記式(I)において、R¹又はR²によって表されうる「炭素原子数1～4のアルキル基」は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル基などを挙げることができること

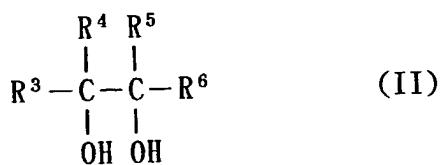
オルトエステル(a)の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メ

チル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独又は2種以上組合せて使用することができる。

グリコール化合物（b）：

（b）成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

α -グリコールとしては、なかでも、下記式（II）



10

15

式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24、好ましくは1～10のアルキル基、炭素原子数7～24、好ましくは7～10のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表される基の炭素原子数の合計は0～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また R^4 及び R^5 はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成してもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

上記式（II）において、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうる「炭素原子数1～24のアルキル基」は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

上記式（II）において R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうる「炭素原子数7～24のアラルキル基」としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

上記式（II）において R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 によって表されうる「アルキル

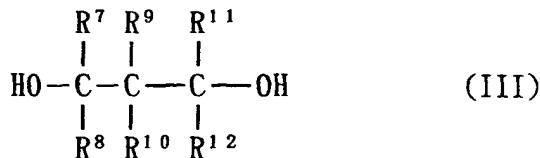
基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基」としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基などを挙げることができる。

上記式（II）におけるR³、R⁴、R⁵又はR⁶は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

上記式（II）において、R⁴とR⁵が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

かくして、 α -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノアセテート（ α 体）、グリセリンモノステアレート（ α 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ α 体）；3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどを挙げができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールが好適である。

他方、 β -グリコールとしては、なかでも、下記式（III）



式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24、好ましくは1～10のアルキル基、炭素原子数7～24、好ましくは7～10のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される基の炭素原子数の合計は0

～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、またR⁷及びR⁹、又はR⁷、R⁹及びR¹¹はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成していてもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

5 上記式（III）においてR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²によって表さ
れうる「炭素原子数1～24のアルキル基」としては、前記式（II）において
R³、R⁴、R⁵又はR⁶によって表されうるアルキル基として前述したものと同様
に挙げることができる。

10 上記式（III）においてR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²によって表さ
れうる「炭素原子数7～24のアラルキル基」としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げ
ことができる。

15 上記式（III）においてR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²によって表さ
れうる「アルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換され
てなる基」としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメ
チル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセト
キシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキ
シエチルなどのアリールオキシアルキル基などを挙げることができる。

20 上記式（III）において、R⁷及びR⁹、又はR⁷、R⁹及びR¹¹が、これらが
直接結合する炭素原子と一緒にになって形成することができる環状構造としては、
例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

上記式（III）におけるR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹又はR¹²は、なかでも、
水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

25 かくして、β-グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェ

ニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタンジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート（ β 体）、グリセリンモノステアレート（ β 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ β 体）などを挙げることができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペնタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペնタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好適である。

(c) 水酸基含有化合物：

(c) 成分である水酸基含有化合物は、1分子中に2個以上の水酸基を有する上記グリコール化合物（b）以外の化合物である。

水酸基含有化合物（c）としては、 α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上、好ましくは3～40個の水酸基を有する化合物を挙げることができる。

α -グリコール及び β -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペնタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペնタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート【このものはヒドロキシビバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する】、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2, 2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキ

サイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネートジオール、ジエポオキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、
5 ジグリセリン、トリグリセリン、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グルコン酸、3個以上の水酸基を含有するポリマー(3個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等)などを挙げることができる。

水酸基含有化合物(c)としては、分子量が90~100,000、特に100~50,000、さらに特に100~10,000の範囲内にあり、かつ水酸基価が20~1,850mgKOH/g、特に40~1,650mgKOH/g、さらに特に80~1,650mgKOH/gの範囲内にあるものを好適に使用することができる。

ポリオルトエステルの製造：

本発明のポリオルトエステルを製造するにあたり、オルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)との配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物(c)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(a)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物(b)の量が0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル、さらに好ましくは0.1~2モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

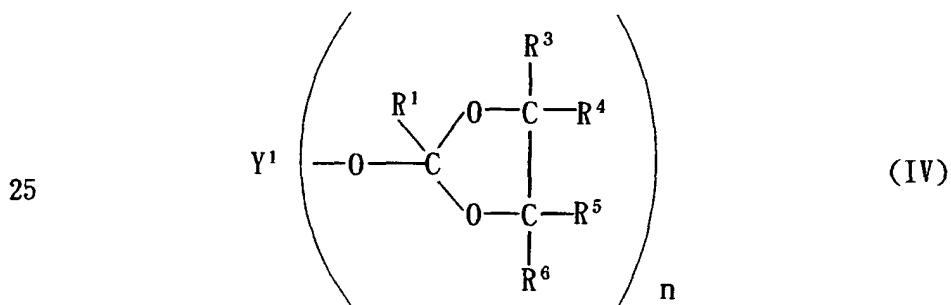
本発明のポリオルトエステルは、上記(a)、(b)及び(c)の3成分を縮合反応させることによって得ることができる、例えば、上記3成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温~250°C、好ましくは70~200°Cの範囲内の温度で1~20時間程度加熱し縮合反応させることによって

好適に製造することができる。

本発明において、オルトエステル（a）のアルコキシ基は、グリコール化合物（b）及び水酸基含有化合物（c）のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル（a）は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物（b）である α -グリコール又は β -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物（b）は、3官能であるオルトエステル（a）の2個の官能基（アルコキシル基）と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの1個のアルコキシ基は水酸基含有化合物（c）と反応する。かくして、本発明のポリオルトエステルの製造に際して分子間の橋架けを伴わないため、得られるポリオルトエステルの分子量や粘度の増大を抑制することができる。他方、グリコール化合物（b）を存在させずに、オルトエステル（a）と水酸基含有化合物（c）とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明は、オルトエステル（a）と水酸基含有化合物（c）に、さらにグリコール化合物（b）を加えて反応させることにより、生成物の分子量や粘度の増大を抑制し、制御可能としたものである。

かくして、水酸基含有化合物（c）中の水酸基がオルトエステル（a）とグリコール化合物（b）で構成される5員環又は6員環のオルトエステルによってブロックされた構造のポリオルトエステルが得られる。

上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式（I）のオルトエステルと、前記式（II）の α -グリコール及び1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（IV）



式中、Y¹は1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物から該2～6個の

水酸基を除いた2～6価の残基を表し、R¹、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は前記

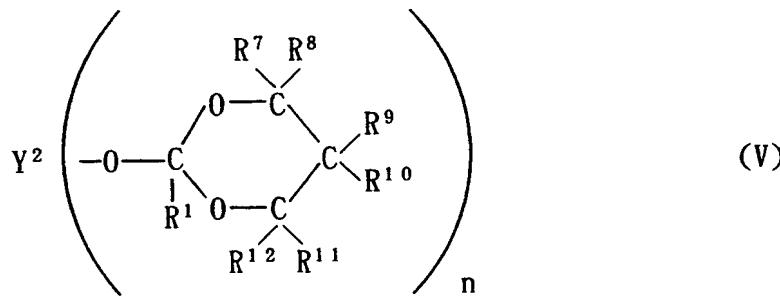
~~定義のとおりであり、nは2～6の整数を表す。~~

で示される構造を有することができ、また、上記の如くして製造される本発明の

ポリオルトエステルは、例えば、前記式(I)のオルトエステルと、前記式

5 (III)のβ-グリコール及び1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物を
原料として用いた場合、下記式(V)

10



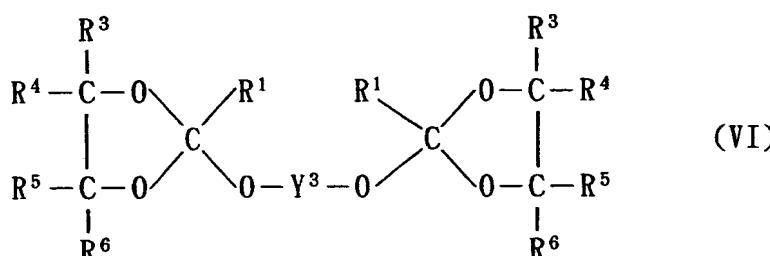
15

式中、Y²は1分子中に2～6個の水酸基を有する化合物から該2～6個の
水酸基を除いた2～6価の残基を表し、R¹、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及
びR¹²は前記定義のとおりであり、nは2～6の整数を表す、
で示される構造を有することができる。

20

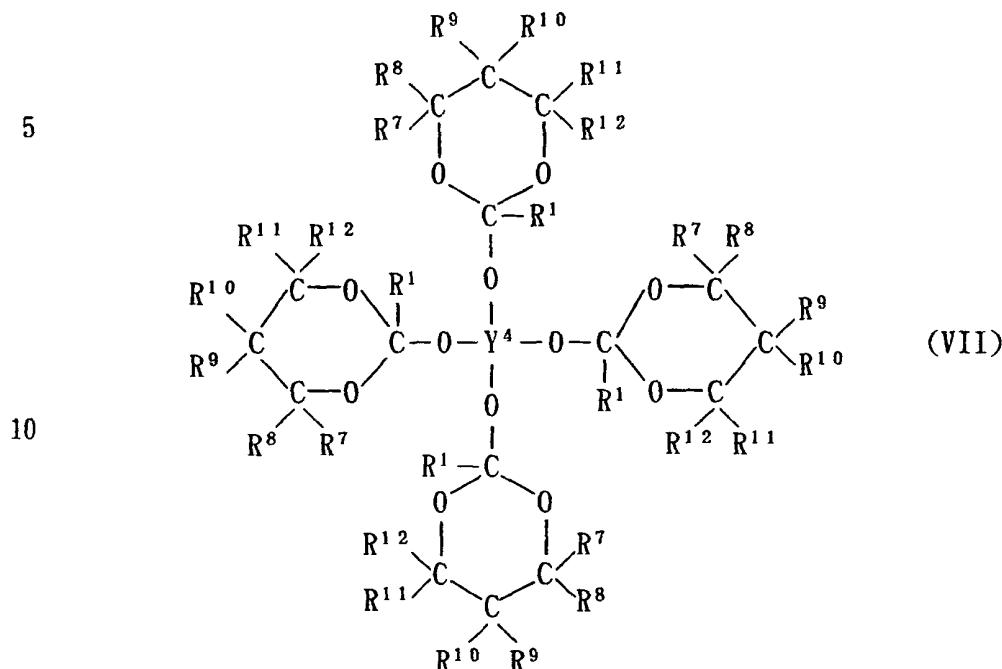
さらに、上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、
前記式(I)のオルトエステルと、前記式(II)のα-グリコール及び1分子
中に2個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式(VI)

25



式中、Y³は1分子中に2個の水酸基を有する化合物から該2個の水酸基を
除いた残基を表し、R¹、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は前記定義のとおりである、
で示される構造を有することができ、また、前記式(I)のオルトエステルと、

前記式（III）の β -ケトコール及び1分子中に4個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（VII）



式中、 Y^4 は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を除いた残基を表し、 R^1 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は前記定義のとおりである。

で示される構造を有することができる。

20 本発明により提供されるポリオルトエステルは、塗料、インキ、接着剤などのバインダ、架橋剤、反応性希釈剤などとして使用することができる。また、加水分解性ポリマー、生分解性ポリマー、除放性薬剤などとして使用することもできる。

硬化性組成物 I :

25 本発明により提供される硬化性組成物 I は、

- (A) 以上に述べた本発明のポリオルトエステルと、
- (B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤を含有するものである。

硬化剤 (B) :

この硬化性組成物 I では、ポリオルトエステル (A) との3次元的な架橋反応

を起させるため、硬化剤（B）として、水酸基と反応性を有する1分子中に少なくとも2個有する化合物（以下、「化合物（B）」ということがある）が用いられ、該化合物はポリオルトエステル（A）のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応して硬化物を形成する。

5 化合物（B）の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物などを挙げることができる。

上記ポリイソシアネート化合物には、イソシアナト基（NCO基）がブロック化されていないもの（以下、「非ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）、及びイソシアナト基が部分的に又は完全にブロック化されたもの（以下、「ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）のいずれもが包含される。

10 非ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4もしくは2, 6-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシリイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどの環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの3価以上のポリイソシアネートなどの如き有機ポリイソシアネートそれ自体、又はこれらの有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物；イソシアナトエチル（メタ）アクリレートやm-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物とその他のエチレン性不飽和化合物との共重合体などが挙げられる。

20 ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記非ブロック化ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基をブロック化剤でブロック化してなるものである。上

記ブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタムなどラクタム系；メタノール、エタノール、n-もししくはi-プロピルアルコール、n-, i-もししくはt-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などのブロック化剤を好適に使用することができる。上記非ブロック化ポリイソシアネートと上記ブロック化剤とを混合することによって容易にポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック化することができる。

これらのポリイソシアネート化合物は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

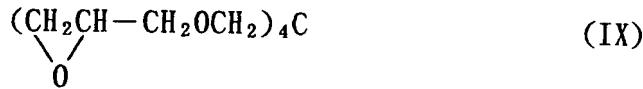
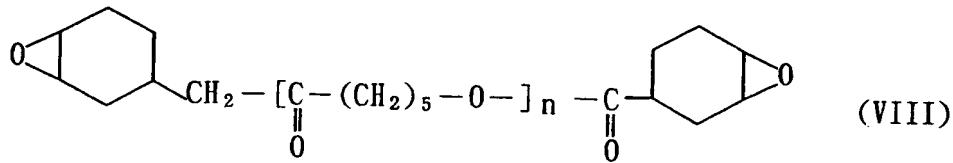
化合物（B）として使用可能なアミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。上記アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化メラミン樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記アミノ樹脂に包含される。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらのうち、なかでもメチロール化メラミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部を炭素原子数が1～4の1価アルコールでエーテル

化してなるメラミン樹脂が好適である。

上記メラミン樹脂の具体例としては、例えば、サイメル300、同303、同325、同327、同350、同730、同736、同738 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、メラン522、同523 [以上、いずれも日立化成(株)製]、ニカラックMS001、同MX430、同MX650 [以上、いずれも三和ケミカル(株)製]、スミマールM-55、同M-100、同M-40S [以上、いずれも住友化学(株)製]、レジミン740、同747 [以上、いずれもモンサント社製]などのメチルエーテル化メラミン樹脂；ユーバン20SE、同225 [以上、いずれも三井東圧(株)製]、スーパーべッカミンJ820-60、同L-117-60、同L-109-65、同47-508-60、同L-118-60、同G821-60 [以上、いずれも大日本インキ化学工業(株)製]などのブチルエーテル化メラミン樹脂；サイメル232、同266、同XV-514、同1130 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、ニカラックMX500、同MX600、同MS35、同MS95 [以上、いずれも三和ケミカル(株)製]、レジミン753、同755 [以上、いずれもモンサント社製]、スミマールM-66B [住友化学(株)製]などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。これらのメラミン樹脂は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

化合物(B)として使用可能なエポキシ基含有化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリンテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグ

リシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジェステル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ジペンテンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリードGT 300 (ダイセル化学工業(株)製、3官能脂環式エポキシ化合物)、エポリードGT 400 (ダイセル化学工業(株)製、4官能脂環式エポキシ化合物)；エポリードGT 301、同GT 302、同GT 303 (以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環 ϵ -カプロラクトン鎖含有3官能脂環式エポキシ化合物)；エポリードGT 401、同GT 402、同GT 403 (以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環 ϵ -カプロラクトン鎖含有4官能脂環式エポキシ化合物)；エピコート828、同834、同1001 (以上、いずれも油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)；エピコート154 (油化シェルエポキシ(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式(VIII)で表されるセロキサイド2081、同2082、同2083 (以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、下記式(VIII)において、n=1のものがセロキサイド2081、n=2のものがセロキサイド2082、n=3のものがセロキサイド2083)；下記式(IX)で表されるデナコールEX-411 (ナガセ化成(株)製)などを挙げることができる。



式(VIII)において、n'は1~3の整数を表す。

また、上記エポキシ基含有化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、

アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合ポリマーも挙げることができる。上記その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のC_{1~24}アルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラクトンを開環重合した化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物；スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学社製)などが挙げられる。

上記エポキシ基含有化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することが

できる。上記エポキシ基含有化合物のエポキシ基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、エポキシ当量が100～3,000、好ましくは100～1,500の範囲内にあることが適當である。

化合物（B）として使用可能なアルコキシリル基含有化合物は、1分子中に
5 アルコキシリル基を2個以上含有する化合物であり、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、
10 トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどの重合性不飽和基を有さないアルコキシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリ
15 ロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロチルフェニルジメトキシシランなどの重合性不飽和基含有アルコキシラン；上記重合性不飽和基を有さないアルコキシラン及び／又は重合性不飽和基含有アルコキシランの部分縮合物；上記重合性不飽和基含有アルコキシランと該アルコキシランと共に
20 重合可能な重合性不飽和モノマーとの共重合体などを挙げることができる。

上記共重合体のモノマー成分である、アルコキシリル基含有化合物（以下、「ポリ酸無水物」と略称することがある）としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物〔エチレンビス（アンヒドロトリメリテート）〕、グリセリン1モルと無水トリメリッ
25 のモノマーを挙げることができる。

化合物（B）として使用可能な2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物（以下、「ポリ酸無水物」と略称することがある）としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物〔エチレンビス（アンヒドロトリメリテート）〕、グリセリン1モルと無水トリメリッ

ト酸3モルとの縮合物〔グリセリントリス(アンヒドロトリメリテート)〕など
: コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー

酸、エチルーオクタデカン二酸、フェニルーへキサデカン二酸、1, 4-シクロ
ヘキサンジカルボン酸などの多塩基酸が分子間縮合した直鎖状又は環状ポリ酸無
5 水物; 無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物などの重合性不飽和酸無水
物を一単量体成分とするポリマーを挙げることができる。該ポリマーを形成する
ことができる重合性不飽和酸無水物以外の単量体としては、例えば、メチル(メ
タ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリ
レート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、
10 イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エ
チルヘキシルアクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メ
タ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)ア
クリレート等のC₁~₂₄アルキル(メタ)アクリレート; スチレン、ビニルトルエ
ン、α-メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物; アクリル酸、メタクリル酸、
15 クロトン酸などの重合性不飽和モノカルボン酸; アクリロニトリル、メタクリロ
ニトリル、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)ア
クリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー(シェル化学社製)などが挙げられる。

上記ポリ酸無水物における酸無水物基の含有量は特に限定されるものではない
が、通常、酸無水物基に基づく全酸価が50~1, 100mg KOH/g、好ま
20 しくは80~800mg KOH/gの範囲内にあることが好適である。

以上述べた化合物(B)のうち、特に好適なものとしては、ポリイソシアネー
ト化合物及びアミノ樹脂を挙げができる。

以上に述べた化合物(B)は、単独で又は2種以上を組合わせて使用するこ
ができる。

25 硬化性組成物:

本発明の硬化性組成物Iは、前記ポリオルトエステル(A)と上記化合物(B)
を必須成分として含有するものであり、これら両成分の配合割合は、特に限定さ
れるものではないが、(A)/(B)の固形分重量比で、通常、95/5~20
/80、好ましくは90/10~30/70、さらに好ましくは70/30~3

0／70の範囲内にあることが適当である。

本発明の硬化性組成物Ⅰは、ポリオルトエステル(A)及び化合物(B)以外に、必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

5 上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物；上記スルホン酸化合物のアミンなどの塩基による中和物；上記スルホン酸化合物と、n-プロパンノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、イソプロパンノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサンノール、tert-ブタノールなどの第1級、第2級又は第3級アルコール類とのエステル化物；上記スルホン酸化合物と、酢酸グリシジル、ブチルグリシジルエーテルなどのオキシラン基含有化合物との反応によって得られるβ-ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸などのカルボン酸；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソブチル、リン酸ジイソブチル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリニン酸、ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの有機リン酸系化合物；上記有機リン酸系化合物のアミンなどの塩基による中和物；サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990(以上、いずれも米国ユニオンカーバイド社製)、イルガキュア261、同264(以上、いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、CIT-1682(日本曹達(株)製)、BBI-102(みどり化学社製)、アデカオプトマーSP-150、同SP-170(以上、いずれも旭電化社製)などの紫外線の照射によって酸を発生する光潜在性酸発生剤；ルイス酸などを挙げることができ、中でも特に、スルホン酸

化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系化合物及び有機リン酸系化合物の中和物が好適である。

本発明の硬化性組成物Ⅰは、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができる、有機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、硬化性組成物Ⅰの
5 各成分を溶解又は分散できるものを使用することができ、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、
10 シクロヘキサン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系；スワゾール310、スワゾール1000、スワゾール1500（以上、いずれもコスモ石油社製）、S
15 HELLSOL A（シェルゾールA、シェル化学社製）等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

硬化性組成物Ⅰ中に必要に応じて配合される上記硬化触媒は、硬化性組成物Ⅰの硬化反応を促進するものであり、例えば、化合物（B）がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化剤であるブロック化ポリイソシアネート化合物のブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒などを挙げることができる。

化合物（B）がメラミン樹脂などのアミノ樹脂である場合、特に低分子量の、メチルエーテル化またはメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂である場合には、硬化触媒として、りん酸、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例

としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。

- 5 化合物（B）がエポキシ基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、コバルトアセチルアセトナト、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、マンガンアセチルアセトナトなどのキレート化合物； β -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛（II）のキレート化反応物；2-エチルヘキサン酸鉛、セカノイック鉛、ナフテン酸鉛、
- 10 オクチル酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、オクチル酸ジルコニウムなどの金属カルボキシレート；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物などが挙げられる。

化合物（B）がアルコキシリル基含有化合物である場合の硬化触媒としては、

- 15 例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸などの有機スルホン酸化合物；これらの有機スルホン酸化合物のアミン中和物；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリリン酸、
- 20 ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸系化合物などを挙げることができる。

化合物（B）がポリ酸無水物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラ

- 25 エチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムフルオライド、テトラブチルホスフォニウムプロマイド、トリフェニルベンジルホスフォニウムクロライド、n-ドデシルトリブチルアンモニウムプロマイドなどの4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類などを挙げることができる。

本発明の硬化性組成物Ⅰに必要に応じて配合される顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック、ベンガラ、チタン黄などの無機着色顔料；キナクリドンレッド、アゾレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、有機黄色顔料などの有機着色顔料；アルミニウム粉、光輝性マイカ粉などの光輝性顔料などの着色顔料；シリカ粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、クレー、タルクなどの体质顔料；カルシウムイオン交換シリカ、リン酸塩系防錆顔料、クロム酸塩系顔料などの防錆顔料などを挙げることができる。

本発明の硬化性組成物Ⅰは、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なかでも、塗料組成物として好適に使用することができる。本発明の硬化性組成物Ⅰの硬化条件は、特に、限定されるものではないが、通常、5分間以上の硬化時間の場合には、室温（約0°C）～約200°C、特に約60°C～約180°Cの範囲内の硬化温度が好適であり、また、5分間未満の硬化時間の場合には、約60°C～約300°C、特に約80°C～約260°Cの範囲内の硬化温度が好適である。

硬化性組成物Ⅱ：

15 本発明により提供される硬化性組成物Ⅱは、

(1) 下記硬化剤(2)と反応性を有する基体ポリマーと、

(2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー(1)と反応性を有する硬化剤

との組み合わせに、さらに、

20 (3) 前述した本発明のポリオルトエステル

を含有してなるものであり、組成物の硬化性や硬度の低下の問題を生ずることなく、低粘度化、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性などが良好であるという特徴を有する。

基体ポリマー(1)：

25 本発明の硬化性組成物(II)における(1)成分である基体ポリマーは、後述する硬化剤(2)と反応性を有するポリマーである。基体ポリマー(1)は、硬化剤(2)と反応しうる反応性基（例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、酸無水物基、イソシアナト基など）を有し、硬化剤(2)と反応して硬化しうるものである限り、その種類には特に制限されるもの

ではない。

基体ポリマー（1）の代表例としては、例えば、水酸基価が5～500mgKOH/g、好ましくは20～300mgKOH/g、さらに好ましくは50～200mgKOH/gの範囲内にあり、数平均分子量が500～50,000、
5 好ましくは1,000～30,000、さらに好ましくは1,500～10,000
の範囲内にある水酸基含有ポリマーを挙げることができる。基体ポリマー（1）
の樹脂種としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコンポリエ
ステル樹脂、シリコンアクリル樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを挙げるこ
とができる。これらのうち、なかでもアクリル樹脂、ポリエステル樹脂が好適に
10 使用することができる。

基体ポリマー（1）として使用しうるアクリル樹脂は、例えば、上記の如き反
応性基をもつ下記の重合性不飽和モノマーの（共）重合体を挙げることができ、
モノマー成分中、C_{1～24}アルキル（メタ）アクリレート単位を30重量%以上、
好ましくは40～90重量%含有するものが好ましく、特に水酸基を含有するア
15 クリル樹脂が好適である。

反応性基をもつ重合性不飽和モノマーとしては、例えば、
2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレ
20 ト等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；
上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-
カプロラクトンを開環重合した化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、
マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；無水
マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物基含有重合性不飽和モノマー；グリ
25 シジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシ
クロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モ
ノマー；イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、m-イソプロペニル- α ,
 α -ジメチルベンジルイソシアネートなどのイソシアナト基含有重合性不飽和モ
ノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチル

ジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイル
~~オキシプロピルトリメトキシシラン、 α -（メタ）アクリロイルオキシプロピル~~
メチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエ
トキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、
5 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリ
リロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシリル基含有
重合性不飽和化合物などが挙げられる。

また、これら反応性基をもつ重合性不飽和モノマーと共に重合可能な他の重合性
不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）
10 アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリ
レート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、
tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オ
クチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メ
タ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）ア
15 クリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）
アクリレート等の直鎖状、分岐状又は環状のC_{1~24}アルキル（メタ）アクリレ
ト；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルア
ミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）
アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどの窒
20 素原子含有（メタ）アクリレート類；アクリルアミド、メタクリルアミド；N,
N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエ
チル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリ
リルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メ
チロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシ
25 ブチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド誘導体；スチレン、ビニル
トルエン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；アクリロニトリル、
メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）などが挙
げられる。

これらの重合性不飽和モノマーは、1種で又は2種以上を組合わせて使用する

ことができる。

基体ポリマー（1）として使用しうるポリエステル樹脂には、例えば、オイルフリー・ポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂；これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ポリ
5 エステル樹脂などが含まれ、水酸基を含有するポリエステル樹脂が好適である。

上記オイルフリー・ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものであり、多塩基酸成分としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ
10 無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて、安息香酸、クロトン酸、p-t-ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩
15 基酸などを併用することができる。また、多価アルコール成分としては、例えば、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタノンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサンなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じて、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これら両成分間のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができる。酸成分としては、
20 イソフタル酸、テレフタル酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。

アルキド樹脂は、上記のオイルフリー・ポリエステル樹脂の酸成分及びアルコール成分に加えて、油脂肪酸をそれ自体既知の方法で反応せしめることにより得られるものであって、油脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、

アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、
~~キリ油脂肪酸など~~を挙げることができる。アルキド樹脂の油長は30%以下、特に
5~20%程度であることが好ましい。

ウレタン変性ポリエステル樹脂としては、上記のオイルフリー・ポリエステル樹
5 脂、又は上記のオイルフリー・ポリエステル樹脂の製造の際に用いられる酸成分及
びアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリー・ポリエステル樹
脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方法で反応せしめることによ
り得られるものが挙げられる。また、ウレタン変性アルキド樹脂には、上記アル
キド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際に用いられる各成分を反応させて得ら
10 れる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物とそれ自体既知の方
法で反応せしめることにより得られるものも包含される。

上記のウレタン変性ポリエステル樹脂及びウレタン変性アルキド樹脂を製造す
る際に使用しうるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレン
ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、
15 トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,
4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、2, 4, 6-トリイソ
シアナトルエンなどの脂肪族系、脂環式系、芳香族系又は芳香脂肪系のポリイ
ソシアネート化合物が挙げられる。

上記のウレタン変性樹脂としては、一般に、ウレタン変性樹脂を形成するこれ
20 らのポリイソシアネート化合物がウレタン変性樹脂に対して30重量%以下、特
に1~20重量%程度の量となる変性度合のものを好適に使用することができる。

エポキシ変性ポリエステル樹脂としては、例えば、上記のポリエステル樹脂の
製造に使用される各成分から製造されるポリエステル樹脂を用い、このポリエス
テル樹脂のカルボキシル基とエポキシ基含有樹脂との反応生成物や、ポリエсте
25 ル樹脂中の水酸基とエポキシ樹脂中の水酸基とをポリイソシアネート化合物を介
して結合した生成物などの、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との付加、縮合、
グラフトなどの反応による反応生成物を挙げることができる。かかるエポキシ変
性ポリエステル樹脂における変性の度合は、一般に、エポキシ樹脂の量がエポキ
シ変性ポリエステル樹脂に対して、0.1~30重量%、特に1~20重量%と

なる量であることが好適である。

基体ポリマー（1）として使用しうるシリコンアクリル樹脂としては、例えば、水酸基含有アクリル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水
5 又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げることができる。

基体ポリマー（1）として使用しうるシリコンポリエステル樹脂としては、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂に水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂を、必要に応じて金属アルコキシド化合物などの反応触媒の存在下に加熱して、脱水又は脱アルコールにより縮合反応させてなるものを挙げることができ
10 10 きる。

上記のシリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂の製造に用いられる水酸基又はアルコキシル基を含有するシリコン樹脂は市販品として入手可能であり、例えば、SH-6018、DC3074、DC3037、SR2402（以上、いずれも東レダウコーニング（株）製品）；KR9218、X-40-92
15 20（以上、いずれも信越化学（株）製品）、TSR165、XR-31B17
63（以上、いずれも東芝シリコーン（株）製品）などを例示することができる。

シリコンアクリル樹脂やシリコンポリエステル樹脂における上記シリコン樹脂の使用割合は、一般に、アクリル樹脂やポリエステル樹脂の樹脂固形分100重量部に対して1～100重量部、特に5～60重量部の範囲内が好適である。

20 基体ポリマー（1）として使用しうるフッ素樹脂としては、好ましくは水酸基含有フッ素樹脂が含まれ、例えば、フッ化ビニルなどのフルオロオレフィンと、ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基含有重合性不飽和モノマーと、エチルビニルエーテルなどの他の重合性不飽和モノマーとの共重合体を挙げ
70 75 78 80 82 85 88 90 92 94 96 98 100 102 104 106 108 110 112 114 116 118 120 122 124 126 128 130 132 134 136 138 140 142 144 146 148 150 152 154 156 158 160 162 164 166 168 170 172 174 176 178 180 182 184 186 188 190 192 194 196 198 200 202 204 206 208 210 212 214 216 218 220 222 224 226 228 230 232 234 236 238 240 242 244 246 248 250 252 254 256 258 260 262 264 266 268 270 272 274 276 278 280 282 284 286 288 290 292 294 296 298 300 302 304 306 308 310 312 314 316 318 320 322 324 326 328 330 332 334 336 338 340 342 344 346 348 350 352 354 356 358 360 362 364 366 368 370 372 374 376 378 380 382 384 386 388 390 392 394 396 398 400 402 404 406 408 410 412 414 416 418 420 422 424 426 428 430 432 434 436 438 440 442 444 446 448 450 452 454 456 458 460 462 464 466 468 470 472 474 476 478 480 482 484 486 488 490 492 494 496 498 500 502 504 506 508 510 512 514 516 518 520 522 524 526 528 530 532 534 536 538 540 542 544 546 548 550 552 554 556 558 560 562 564 566 568 570 572 574 576 578 580 582 584 586 588 590 592 594 596 598 600 602 604 606 608 610 612 614 616 618 620 622 624 626 628 630 632 634 636 638 640 642 644 646 648 650 652 654 656 658 660 662 664 666 668 670 672 674 676 678 680 682 684 686 688 690 692 694 696 698 700 702 704 706 708 710 712 714 716 718 720 722 724 726 728 730 732 734 736 738 740 742 744 746 748 750 752 754 756 758 760 762 764 766 768 770 772 774 776 778 780 782 784 786 788 790 792 794 796 798 800 802 804 806 808 810 812 814 816 818 820 822 824 826 828 830 832 834 836 838 840 842 844 846 848 850 852 854 856 858 860 862 864 866 868 870 872 874 876 878 880 882 884 886 888 890 892 894 896 898 900 902 904 906 908 910 912 914 916 918 920 922 924 926 928 930 932 934 936 938 940 942 944 946 948 950 952 954 956 958 960 962 964 966 968 970 972 974 976 978 980 982 984 986 988 990 992 994 996 998 1000 1002 1004 1006 1008 1010 1012 1014 1016 1018 1020 1022 1024 1026 1028 1030 1032 1034 1036 1038 1040 1042 1044 1046 1048 1050 1052 1054 1056 1058 1060 1062 1064 1066 1068 1070 1072 1074 1076 1078 1080 1082 1084 1086 1088 1090 1092 1094 1096 1098 1100 1102 1104 1106 1108 1110 1112 1114 1116 1118 1120 1122 1124 1126 1128 1130 1132 1134 1136 1138 1140 1142 1144 1146 1148 1150 1152 1154 1156 1158 1160 1162 1164 1166 1168 1170 1172 1174 1176 1178 1180 1182 1184 1186 1188 1190 1192 1194 1196 1198 1200 1202 1204 1206 1208 1210 1212 1214 1216 1218 1220 1222 1224 1226 1228 1230 1232 1234 1236 1238 1240 1242 1244 1246 1248 1250 1252 1254 1256 1258 1260 1262 1264 1266 1268 1270 1272 1274 1276 1278 1280 1282 1284 1286 1288 1290 1292 1294 1296 1298 1300 1302 1304 1306 1308 1310 1312 1314 1316 1318 1320 1322 1324 1326 1328 1330 1332 1334 1336 1338 1340 1342 1344 1346 1348 1350 1352 1354 1356 1358 1360 1362 1364 1366 1368 1370 1372 1374 1376 1378 1380 1382 1384 1386 1388 1390 1392 1394 1396 1398 1400 1402 1404 1406 1408 1410 1412 1414 1416 1418 1420 1422 1424 1426 1428 1430 1432 1434 1436 1438 1440 1442 1444 1446 1448 1450 1452 1454 1456 1458 1460 1462 1464 1466 1468 1470 1472 1474 1476 1478 1480 1482 1484 1486 1488 1490 1492 1494 1496 1498 1500 1502 1504 1506 1508 1510 1512 1514 1516 1518 1520 1522 1524 1526 1528 1530 1532 1534 1536 1538 1540 1542 1544 1546 1548 1550 1552 1554 1556 1558 1560 1562 1564 1566 1568 1570 1572 1574 1576 1578 1580 1582 1584 1586 1588 1590 1592 1594 1596 1598 1600 1602 1604 1606 1608 1610 1612 1614 1616 1618 1620 1622 1624 1626 1628 1630 1632 1634 1636 1638 1640 1642 1644 1646 1648 1650 1652 1654 1656 1658 1660 1662 1664 1666 1668 1670 1672 1674 1676 1678 1680 1682 1684 1686 1688 1690 1692 1694 1696 1698 1700 1702 1704 1706 1708 1710 1712 1714 1716 1718 1720 1722 1724 1726 1728 1730 1732 1734 1736 1738 1740 1742 1744 1746 1748 1750 1752 1754 1756 1758 1760 1762 1764 1766 1768 1770 1772 1774 1776 1778 1780 1782 1784 1786 1788 1790 1792 1794 1796 1798 1800 1802 1804 1806 1808 1810 1812 1814 1816 1818 1820 1822 1824 1826 1828 1830 1832 1834 1836 1838 1840 1842 1844 1846 1848 1850 1852 1854 1856 1858 1860 1862 1864 1866 1868 1870 1872 1874 1876 1878 1880 1882 1884 1886 1888 1890 1892 1894 1896 1898 1900 1902 1904 1906 1908 1910 1912 1914 1916 1918 1920 1922 1924 1926 1928 1930 1932 1934 1936 1938 1940 1942 1944 1946 1948 1950 1952 1954 1956 1958 1960 1962 1964 1966 1968 1970 1972 1974 1976 1978 1980 1982 1984 1986 1988 1990 1992 1994 1996 1998 2000 2002 2004 2006 2008 2010 2012 2014 2016 2018 2020 2022 2024 2026 2028 2030 2032 2034 2036 2038 2040 2042 2044 2046 2048 2050 2052 2054 2056 2058 2060 2062 2064 2066 2068 2070 2072 2074 2076 2078 2080 2082 2084 2086 2088 2090 2092 2094 2096 2098 2100 2102 2104 2106 2108 2110 2112 2114 2116 2118 2120 2122 2124 2126 2128 2130 2132 2134 2136 2138 2140 2142 2144 2146 2148 2150 2152 2154 2156 2158 2160 2162 2164 2166 2168 2170 2172 2174 2176 2178 2180 2182 2184 2186 2188 2190 2192 2194 2196 2198 2200 2202 2204 2206 2208 2210 2212 2214 2216 2218 2220 2222 2224 2226 2228 2230 2232 2234 2236 2238 2240 2242 2244 2246 2248 2250 2252 2254 2256 2258 2260 2262 2264 2266 2268 2270 2272 2274 2276 2278 2280 2282 2284 2286 2288 2290 2292 2294 2296 2298 2300 2302 2304 2306 2308 2310 2312 2314 2316 2318 2320 2322 2324 2326 2328 2330 2332 2334 2336 2338 2340 2342 2344 2346 2348 2350 2352 2354 2356 2358 2360 2362 2364 2366 2368 2370 2372 2374 2376 2378 2380 2382 2384 2386 2388 2390 2392 2394 2396 2398 2400 2402 2404 2406 2408 2410 2412 2414 2416 2418 2420 2422 2424 2426 2428 2430 2432 2434 2436 2438 2440 2442 2444 2446 2448 2450 2452 2454 2456 2458 2460 2462 2464 2466 2468 2470 2472 2474 2476 2478 2480 2482 2484 2486 2488 2490 2492 2494 2496 2498 2500 2502 2504 2506 2508 2510 2512 2514 2516 2518 2520 2522 2524 2526 2528 2530 2532 2534 2536 2538 2540 2542 2544 2546 2548 2550 2552 2554 2556 2558 2560 2562 2564 2566 2568 2570 2572 2574 2576 2578 2580 2582 2584 2586 2588 2590 2592 2594 2596 2598 2600 2602 2604 2606 2608 2610 2612 2614 2616 2618 2620 2622 2624 2626 2628 2630 2632 2634 2636 2638 2640 2642 2644 2646 2648 2650 2652 2654 2656 2658 2660 2662 2664 2666 2668 2670 2672 2674 2676 2678 2680 2682 2684 2686 2688 2690 2692 2694 2696 2698 2700 2702 2704 2706 2708 2710 2712 2714 2716 2718 2720 2722 2724 2726 2728 2730 2732 2734 2736 2738 2740 2742 2744 2746 2748 2750 2752 2754 2756 2758 2760 2762 2764 2766 2768 2770 2772 2774 2776 2778 2780 2782 2784 2786 2788 2790 2792 2794 2796 2798 2800 2802 2804 2806 2808 2810 2812 2814 2816 2818 2820 2822 2824 2826 2828 2830 2832 2834 2836 2838 2840 2842 2844 2846 2848 2850 2852 2854 2856 2858 2860 2862 2864 2866 2868 2870 2872 2874 2876 2878 2880 2882 2884 2886 2888 2890 2892 2894 2896 2898 2900 2902 2904 2906 2908 2910 2912 2914 2916 2918 2920 2922 2924 2926 2928 2930 2932 2934 2936 2938 2940 2942 2944 2946 2948 2950 2952 2954 2956 2958 2960 2962 2964 2966 2968 2970 2972 2974 2976 2978 2980 2982 2984 2986 2988 2990 2992 2994 2996 2998 3000 2999 3000 2998 3000 2996 3000 2994 3000 2992 3000 2990 3000 2988 3000 2986 3000 2984 3000 2982 3000 2980 3000 2978 3000 2976 3000 2974 3000 2972 3000 2970 3000 2968 3000 2966 3000 2964 3000 2962 3000 2960 3000 2958 3000 2956 3000 2954 3000 2952 3000 2950 3000 2948 3000 2946 3000 2944 3000 2942 3000 2940 3000 2938 3000 2936 3000 2934 3000 2932 3000 2930 3000 2928 3000 2926 3000 2924 3000 2922 3000 2920 3000 2918 3000 2916 3000 2914 3000 2912 3000 2910 3000 2908 3000 2906 3000 2904 3000 2902 3000 2900 3000 2898 3000 2896 3000 2894 3000 2892 3000 2890 3000 2888 3000 2886 3000 2884 3000 2882 3000 2880 3000 2878 3000 2876 3000 2874 3000 2872 3000 2870 3000 2868 3000 2866 3000 2864 3000 2862 3000 2860 3000 2858 3000 2856 3000 2854 3000 2852 3000 2850 3000 2848 3000 2846 3000 2844 3000 2842 3000 2840 3000 2838 3000 2836 3000 2834 3000 2832 3000 2830 3000 2828 3000 2826 3000 2824 3000 2822 3000 2820 3000 2818 3000 2816 3000 2814 3000 2812 3000 2810 3000 2808 3000 2806 3000 2804 3000 2802 3000 2800 3000 2798 3000 2796 3000 2794 3000 2792 3000 2790 3000 2788 3000 2786 3000 2784 3000 2782 3000 2780 3000 2778 3000 2776 3000 2774 3000 2772 3000 2770 3000 2768 3000 2766 3000 2764 3000 2762 3000 2760 3000 2758 3000 2756 3000 2754 3000 2752 3000 2750 3000 2748 3000 2746 3000 2744 3000 2742 3000 2740 3000 2738 3000 2736 3000 2734 3000 2732 3000 2730 3000 2728 3000 2726 3000 2724 3000 2722 3000 2720 3000 2718 3000 2716 3000 2714 3000 2712 3000 2710 3000 2708 3000 2706 3000 2704 3000 2702 3000 2700 3000 2698 3000 2696 3000 2694 3000 2692 3000 2690 3000 2688 3000 2686 3000 2684 3000 2682 3000 2680 3000 2678 3000 2676 3000 2674 3000 2672 3000 2670 3000 2668 3000 2666 3000 2664 3000 2662 3000 2660 3000 2658 3000 2656 3000 2654 3000 2652 3000 2650 3000 2648 3000 2646 3000 2644 3000 2642 3000 2640 3000 2638 3000 2636 3000 2634 3000 2632 3000 2630 3000 2628 3000 2626 3000 2624 3000 2622 3000 2620 3000 2618 3000 2616 3000 2614 3000 2612 3000 2610 3000 2608 3000 2606 3000 2604 3000 2602 3000 2600 3000 2598 3000 2596 3000 2594 3000 2592 3000 2590 3000 2588 3000 2586 3000 2584 3000 2582 3000 2580 3000 2578 3000 2576 3000 2574 3000 2572 3000 2570 3000 2568 3000 2566 3000 2564 3000 2562 3000 2560 3000 2558 3000 2556 3000 2554 3000 2552 3000 2550 3000 2548 3000 2546 3000 2544 3000 2542 3000 2540 3000 2538 3000 2536 3000 2534 3000 2532 3000 2530 3000 2528 3000 2526 3000 2524 3000 2522 3000 2520 3000 2518 3000 2516 3000 2514 3000 2512 3000 2510 3000 2508 3000 2506 3000 2504 3000 2502 3000 2500 3000 2498 3000 2496 3000 2494 3000 2492 3000 2490 3000 2488 3000 2486 3000 2484 3000 2482 3000 2480 3000 2478 3000 2476 3000 2474 3000 2472 3000 2470 3000 2468 3000 2466 3000 2464 3000 2462 3000 2460 3000 2458 3000 2456 3000 2454 3000 2452 3000 2450 3000 2448 3000 2446 3000 2444 3000 2442 3000 2440 3000 2438 3000 2436 3000 2434 3000 2432 3000 2430 3000 2428 3000 2426 3000 2424 3000 2422 3000 2420 3000 2418 3000 2416 3000 2414 3000 2412 3000 2410 3000 2408 3000 2406 3000 2404 3000 2402 3000 2400 3000 2398 3000 2396 3000 2394 3000 2392 3000 2390 3000 2388 3000 2386 3000 2384 3000 2382 3000 2380 3000 2378 3000 2376 3000 2374 3000 2372 3000 2370 3000 2368 3000 2366 3000 2364 3000 2362 3000 2360 3000 2358 3000 2356 3000 2354 3000 2352 3000 2350 3000 2348 3000 2346 3000 2344 3000 2342 3000 2340 3000 2338 3000 2336 3000 2334 3000 2332 3000 2330 3000 2328 3000 2326 3000 2324 3000 2322 3000 2320 3000 2318 3000 2316 3000 2314 3000 2312 3000 2310 3000 2308 3000 2306 3000 2304 3000 2302 3000 2300 3000 2298 3000 2296 3000 2294 3000 2292 3000 2290 3000 2288 3000 2286 3000 2284 3000 2282 3000 2280 3000 2278 3000 2276 3000 2274 3000 2272 3000 2270 3000 2268 3000 2266 3000

量化されていてもよい。

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、例えば、多価アルコール、多価フェノールなどとエピハロヒドリン又はアルキレンオキシドとを反応させて得ること

ができるグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂である。上記多価アルコー

5 ルの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング
リコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレング
リコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジ
オール、1, 4-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリ
メチロールプロパン、ペントエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなど
10 を挙げることができ、また、上記多価フェノールの例としては、2, 2-ビス(4
-ヒドロキシフェニル)プロパン [ビスフェノールA] 、2, 2-ビス(2-ヒ
ドロキシフェニル)プロパン、2-(2-ヒドロキシフェニル)2-(4-ヒド
ロキシフェニル)プロパン、ハロゲン化ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキ
シフェニル)メタン [ビスフェノールF] 、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェ
15 ノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)エタン、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、レゾルシン、ハ
イドロキノン、テトラヒドロキシフェニルエタン、1, 2, 3-トリス(2, 3
-エポキシプロポキシ)プロパン、ノボラック型多価フェノール、クレゾール型
多価フェノールなどを挙げることができる。

20 上記グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、フタル酸ジグリシジルエス
テル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグ
リシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどを連結剤を用いて高分
子量化したものを挙げることができる。

上記その他のグリシジル型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジル
25 アミノジフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレートなどを連結剤を用い
て高分子量化したものを挙げることができる。

変性エポキシ樹脂は、上記のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジル
エステル型エポキシ樹脂などの変性前のエポキシ樹脂をアルキルフェノール、脂
肪酸などの変性剤によって変性したエポキシ樹脂である。

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、その他のグリシジル型エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂などの各種エポキシ樹脂を好適な分子量とするために用いられる連結剤としては、例えば、多価フェノール、多価アルコール、多塩基酸、1級もしくは2級アミン、ポリイソシアネートなどを挙げることができる。多価フェノール、多価アルコールとしては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の原料として前記で例示した如き多価アルコール、多価フェノールを挙げができる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸などが挙げられ、1級もしくは2級アミンとしては、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミンなどを挙げることができ、ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどを挙げができる。

15 硬化剤（2）：

本発明の硬化性組成物Ⅱにおける（2）成分である硬化剤は、水酸基と反応性を有する基をもち、前述のポリオルトエステル（3）のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応するとともに、基体ポリマー（1）とも反応して硬化物を形成しうる物質である。

20 硬化剤（2）の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物、2個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物などを挙げができる。

これらのポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物、2個以上のカルボン酸無水物基を有する化合物の

25 具体例としては、本発明の硬化性組成物Ⅰにおける硬化剤（B）として前記において説明した化合物（B）と同じものを挙げができる。

硬化性組成物：

本発明の硬化性組成物Ⅱは、以上に述べた基体ポリマー（1）と硬化剤（2）との組み合わせに、さらに、前述した本発明のポリオルトエステルを含有してな

るものである。上記（1）、（2）及び（3）の各成分の配合割合は、特に限定されるものではないが、通常、（1）、（2）及び（3）成分の固形分合計100重量部を基準にして、下記の範囲内にあることが適当である。

（1）成分：20～89重量部、好ましくは25～87重量部、さらに好ましくは30～85重量部、

（2）成分：5～70重量部、好ましくは10～60重量部、さらに好ましくは15～55重量部、

（3）成分：1～40重量部、好ましくは3～25重量部、さらに好ましくは5～25重量部。

10 本発明の硬化性組成物IIは、上記（1）、（2）及び（3）成分以外に、さらに必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、

15 本発明の硬化性組成物Iに配合しうる酸触媒として前記で例示したものを同様に使用することができる。

本発明の硬化性組成物IIは、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができます、有機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、硬化性組成物IIの各成分を溶解又は分散できるものを使用することができ、例えば、硬化性組成物Iのための有機溶剤として前記で例示したものと同じものが挙げられる。

さらに、本発明の硬化性組成物II中に必要に応じて配合される硬化触媒及び顔料もまた、本発明の硬化性組成物I中に配合されうる硬化触媒及び顔料について前記で例示したものの中から適当なものを選んで使用することができる。

本発明の硬化性組成物IIの硬化条件は、使用する硬化剤（2）の種類などに応じて変えることができ、特に限定されるものではないが、通常、5分間以上の硬化時間の場合には、室温（約0°C）～約200°C、特に約60～約180°Cの範囲内の硬化温度が好適であり、5分間未満の硬化時間の場合には、約60～約300°C、特に約80～約260°Cの範囲内の硬化温度が適当である。

本発明の硬化性組成物IIは、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なか

でも、塗料組成物として好適に使用することができる。

実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

5 ポリエステル溶液の製造

製造例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1, 6-ヘキサンジオール 161 部、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン 351 部、トリメチロールプロパン 146 部、アジピン酸 114 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 300 部及びイソフタル酸 243 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め 170°C から 230°C へ 3 時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで 230°C に 1 時間保持した。その後、キシレン 50 部を添加し、230°C に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに 3 時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン 464 部を添加して、不揮発分約 69%、ガードナー粘度 (20°C) X のポリエステル溶液 (PE-1) を得た。得られた樹脂 (固体分) は、樹脂酸価 6.5 mg KOH/g、水酸基価 120 mg KOH/g、数平均分子量 1,800、重量平均分子量 5,200 であった。

アクリル樹脂溶液の製造

20 製造例 2

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部、3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135°C に保持した。この中に、スチレン 600 部、イソブチルメタクリレート 636 部、2-エチルヘキシリアルアクリレート 552 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 612 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135°C で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135°C に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20°C) U⁺ のアクリル樹脂溶液 (A

R-1)を得た。得られた樹脂(固体分)は、水酸基価110mgKOH/g、
数平均分子量1,900、重量平均分子量4,300であった。

ポリオルトエステルの製造

実施例1

5 搅拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルト
ギ酸メチル424部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール64
0部、ペンタエリスリトール136部及び90%ギ酸水溶液4部を仕込み、アル
コール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85℃に1時間保持
した。その後、2時間かけて190℃まで昇温して365部のメタノールを回収
10 し、無色透明で液状のポリオルトエステルを得た。得られたポリオルトエステル
は、ガードナー粘度X⁺、重量平均分子量1540であった。

実施例2～12及び比較例1～3

実施例1において、配合する原料組成を下記表1に示すとおりとする以外は実
施例1と同様に反応を行い、各ポリオルトエステルを得た。実施例6及び7にお
15 いては、アルコール交換により生成するアルコールに加えて原料中に含まれる有
機溶剤(キシレン)も一部留去した。実施例6で得られたポリオルトエステル溶
液は、固体分約74%であり、実施例7で得られたポリオルトエステル溶液は、
固体分約68%であった。

比較例1で得られたポリオルトエステルは、固体分約100%であり、結晶化
20 した。比較例2及び比較例3においては、反応途中でゲル化を起した。

実施例1～5及び8～12で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透
明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固体分約100%であった。な
お、実施例6及び比較例2においては、酸触媒を配合していないが、ポリエステ
ル溶液(P E-1)における樹脂中のカルボキシル基が触媒として働く。

25 表1における(註)は、下記の意味を有する。

(注1) プラクセル305：ダイセル化学工業(株) 製、ポリカプロラクトンポ
リオール。

5

10

15

20

25

表1

		実施例									比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(A) 成分		オルトギ酸メチル	424				106			424	636	424	424	212	35	
オルト酢酸メチル			480	480	480		120	360						40		
オルトギ酸エチル		592														
(B) 成分		2-ブチル-2-イソチル-1,3-プロパンジオール	640	640	640		160	160		320	160	640				
ネオペンチルグリコール					416				312							
2,2,4-トリメチル-1,3-ベンツジオール					584											
1,2-ヘキサンジオール												472				
ベンタエリスリトール		136	136	136	136					68	136	136	136			
(C) 成分		ポリエステル溶液(PE-1)					668							668		
アクリル樹脂溶液(AR-1)							850							850		
プラクセル305(注1)								550								
トリメチロールプロパン									268	536						
触媒	90%ギ酸水溶液	4	4	4	4				2	3	8	6	4	4	2	
	ドートルエンスルホン酸												1			
回収	メタノール	365		360	366	342	91	92	267	362	523	341	360	130	16	22
	エタノール															
アルコール	ガードナー粘度	X ⁺	W	M	G ⁺	A 1 ⁺	Z	UV	S	O P	W	Y	T	結晶化ゲル化		
	(沸流)の性状	重量平均分子量	1540	1420	1060	430	410	6950	5620	1640	1250	1600	1590	1270	-	-

実施例1及び11で得られたポリオルトエステルとプラクセル（PLACCEL
L）303との重量平均分子量、水酸基価及び粘度を比較すると下記表2に示す
とおりである。

表2における（註）は、下記の意味を有する。

5 (注2) プラクセル303：ダイセル化学工業（株）製、ポリカプロラクトンポ
リオール。

表2

	重量平均 分子量	水酸基価* (mgKOH/g)	粘度 (mPa·s)
実施例1のポリオルトエステル	1540	550	1350
実施例11のポリオルトエステル	1590	550	1420
プラクセル303（注2）	610	540	1800

* 水酸基価は、ポリオルトエステルについては、加水分解後の水酸基価
(水酸基が再生した後の水酸基価) を表す。

実施例2～5及び実施例8～10及び12で得られたポリオルトエステルは、
いずれも実施例1で得られたポリオルトエステルより低いガードナー粘度を有し
ていることが表1から明らかである。

20 実施例6で得られたポリオルトエステルは、固形分約74%であり、このもの
にキシレンを加えて固形分69%にしたときのガードナー粘度はVであって、実
施例6で使用する固形分69%ポリエステル溶液（PE-1）の粘度Xより低粘
度であった。

また、実施例7で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約68%であり、
このものにキシレンを加えて固形分63%にしたときのガードナー粘度はOであっ
て、実施例7で原料として使用する固形分63%アクリル樹脂溶液（AR-1）
の粘度U+より低粘度であった。

水酸基と反応性を有する基を1分子中に2個以上有する化合物の製造
製造例3

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン720部、2-エチルヘキシルアクリレート720部、グリシジルメタクリレート960部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135°Cに保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20°C)Sのエポキシ基含有アクリル樹脂溶液(B-1)を得た。得られた樹脂(固体)は、エポキシ当量約370、数平均分子量2,100、重量平均分子量4,900であった。

製造例4

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン600部、無水マレイン酸600部、n-ブチルアクリレート1200部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135°Cに保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20°C)R-の酸無水基含有アクリル樹脂溶液(B-2)を得た。得られた樹脂(固体)は、全酸価約266mgKOH/g、半酸価約138mgKOH/g、数平均分子量1,900、重量平均分子量4,800であった。

製造例5

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン720部、n-ブチルメタクリレート720部、2-エチルヘキシルアクリレート480部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン480部及

びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。

滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイ

ソブチロニトリル12部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間

135°Cに保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20°C)Wのアル

5 コキシリル基含有アクリル樹脂溶液(B-3)を得た。得られた樹脂(固体分)は、数平均分子量2,800、重量平均分子量5,500であった。

製造例6

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下口を備えた反応装置

に、キシレン983部及び3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反

10 応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、ステレン480部、無水マレイン酸480部、グリジルメタクリレート480部、2-エチルヘキシルアクリレート960部及びアゾビスイソブチロニトリル192部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン168部及びアゾビスイソブチロニトリル12部からなる混合

15 液を1時間かけて滴下し、その後30分間135°Cに保持して、不揮発分約63%、ガードナー粘度(20°C)S⁺のエポキシ基と酸無水基とを含有するアクリル樹脂溶液(B-4)を得た。得られた樹脂(固体分)は、エポキシ当量約710、半酸価約102mg KOH/g、数平均分子量2,200、重量平均分子量4,900であった。

20 硬化性組成物Iの調製

実施例13

実施例1で得たポリオルトエステル100部に、デスマデュールN-3300

(住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアヌレート体)191部及びNacure5543(「ネイキュア5543」、米

25 国、キング・インダストリーズ社製、スルホン酸塩系酸触媒溶液、有効成分約2.5%)11.6部を配合し、均一に混合して硬化性組成物を得た。

実施例14~34及び比較例4~5

実施例13において、配合組成を後記表3に示すとおりとする以外は実施例13と同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。

表3における（註）は、それぞれ下記の意味を有する。

（注1）及び（注2）は、前記のとおりの意味を有する。

（注3）サイメル303：三井サイテック（株）製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約100%。

5 （注4）サイメル325：三井サイテック（株）製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約80%。

（注5）SB-20AH：岡村製油（株）製、エチルーオクタデカン二酸のポリ酸無水物、縮合度約4.1。

上記実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物について、

10 相溶性ならびに硬化塗膜の耐溶剤性及びゲル分率について下記試験方法に基づいて試験を行った。また、実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物については、ポットライフについても試験を行った。これらの試験結果を後記表3に示す。更に実施例13～34及び比較例4～5で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表3に記載する。

15 試験方法

相溶性：各硬化性組成物を試験管に入れ、その外観を目視にて観察し、下記基準にて評価した。

○：曇りがなく透明であり、相溶性良好

△：曇りがあり、相溶性が劣る

20 ×：相分離し、相溶性が著しく劣る。

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約30μmとなるよう塗布し、140℃で30分間乾燥（但し、実施例30の組成物のみ160℃で30分間乾燥）させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた3枚重ねのガーゼにて、塗面に約1kg/cm²の荷重をかけて約5cmの長さの間を20往復させた後25 の塗面状態を下記基準により評価した。

○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好

△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る

×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

ゲル分率：テフロンシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約30μmとなるよう

に塗布し、140°Cで30分間乾燥（但し、実施例30の組成物のみ160°Cで
~~30分間乾燥）させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フリー塗膜をアセトン
中にて、還流下で6時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル
分率（%）を求めた。~~

5 ゲル分率（%） = (抽出後の塗膜重量 / 抽出前の塗膜重量) × 100

ポットライフ：硬化性組成物を100CCのガラスビンに入れ、密閉して30
°Cの暗所に放置し、増粘して流動性のなくなる時間を6時間置きに測定した。

○：24時間経過しても流動性を有する

△：6時間では流動性を有するが、24時間では流動性がない

10 ×：6時間以内に流動性がなくなる。

15

20

25

5

10

15

20

25

表 3

		実施例										比較例			
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	4	5
ポリオルト エステル		種 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
プラクセル305 (#1)		量	100	100	100	100	100	131	143	100	100	100	100	100	
プラクセル303 (#2)														100	
デスマモデュールN3300		191												100	
リジントリイソシアネート		90												105	
サイメル303 (#3)		181	240	191	62	57	127	227	265	191	187	106			
サイメル325 (#4)															
SB-20AH (#5)															
不揮発分 6.3%の アクリル 樹脂溶液	(B-1)														
	(B-2)														
	(B-3)														
	(B-4)														
Na cure 5543		11.6	7.6	11.2	13.6	11.6	6.5	6.3	9.1	13.1	14.6	11.6	8.2	11.5	8.2
2-エチルヘキサン酸鉛 テトラブチルアンモニウムヨウド															
試験 結果	ガードナー粘度(25°C)	V	F	Q	KL	G-	Y	T+	S	QR	UV	V ⁺	C-	Z	W
	相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
	ゲル分率 (%)	97	99	96	98	95	97	95	99	99	98	99	98	85	96
ポットライフ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

5

10

15

20

25

表 3 (続き)

		実施例									
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
ポリオルト 量	種 (実施例No.)	1	3	8	4	1	1	1	7	1	1
エステル 量		100	100	100	100	100	20	20	143	20	20
プラクセル305 (#1)											
プラクセル303 (#2)											
デスマデュールN3300											
リジントリイソシアネート											
サイメル303 (#3)		67	67	67	20						
サイメル325 (#4)					84						
SB-20AH (#5)									20		
不揮発分	(B-1)					123					
63%の アクリル	(B-2)						123				
	(B-3)								123		
	(B-4)									123	
Nacure5543		6.7	6.7	6.7	12.4	4	4	4.8	4	4	
2-エチルヘキサン酸鉛 テトラブチルアンモニウムプロマイト					3			1.5	1.5	1.5	
試験 結果	相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	ゲル分率(%)	99	99	99	99	99	94	95	97	98	99

アクリル樹脂溶液の製造

製造例 7

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン600部、イソブチルメタクリレート384部、2-エチルヘキシリカルアクリレート480部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート552部、プラクセルFM-3X（ダイセル化学社製：80%キシレン溶液）450部、アクリル酸24部及びアゾビスイソブチロニトリル120部からなる混合物を4時間かけて滴下した。

滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン144部及びアゾビスイソブチロニトリル24部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135°Cに保持し、キシレン144部で希釈して、不揮発分約60%、ガードナー粘度（20°C）Tのアクリル樹脂溶液（AR-2）を得た。得られた樹脂（固体分）は、水酸基価約117mg KOH/g、数平均分子量3,400、重量平均分子量7,500であった。

製造例 8

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン983部、3-メトキシブチルアセテート240部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン240部、メチルメタクリレート240部、n-ブチルメタクリレート720部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート240部、グリシジルメタクリレート960部及びアゾビスイソブチロニトリル120部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、135°Cで30分間熟成し、次にキシレン144部及びアゾビスイソブチロニトリル24部からなる混合液を1時間かけて滴下し、その後30分間135°Cに保持し、キシレン234部で希釈して、不揮発分約60%、ガードナー粘度（20°C）RSのアクリル樹脂溶液（AR-3）を得た。得られた樹脂（固体分）は、水酸基価約43mg KOH/g、エポキシ当量約360、数平均分子量約3,000、重量平均分子量6,900であった。

製造例 9

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン288部、3-メトキシブチルアセテート432部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して135°Cに保持した。この中に、スチレン701部、イソブチルメタクリレート463部、イソブチルアクリレート636部、
5 無水マレイン酸600部及び3-メトキシブチルアセテート720部からなる混合物を4時間かけて滴下し、並行してt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノート264部及びキシレン672部からなる混合物を4時間30分かけて滴下し、不揮発分約56%、ガードナー粘度(20°C)STのアクリル樹脂溶液(A
R-4)を得た。得られた樹脂(固体分)は、全酸価約270、数平均分子量約
10 1,900、重量平均分子量約4,100であった。

ポリエステル溶液の製造

製造例10

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、ネオペンチルグリコール200部、トリメチロールプロパン101部、イソフタル酸132部、アジピン酸116部、ヘキサヒドロ無水フタル酸61部及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸68部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め170°Cから230°Cへ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230°Cに1時間保持した。その後、キシレン30部を添加し、230°Cに保持したまま水分離器により縮合水²⁰を除きながら、さらに7時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン370部を添加して、不揮発分約60%、ガードナー粘度(20°C)Vのポリエステル溶液(P
E-2)を得た。得られた樹脂(固体分)は、樹脂酸価約10mgKOH/g、水酸基価約128mgKOH/g、数平均分子量2,300、重量平均分子量1
2,000であった。

ポリオルトエステルの製造

実施例35

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル636部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール960部、ジペンタエリスリトール254部及び90%ギ酸水溶液2部を仕込み、ア

ルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約85°Cに1時間保持した。その後、2時間かけて190°Cまで昇温して553部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステル（C-5）を得た。得られたポリオルトエステル（C-5）は、ガードナー粘度Z₄、重量平均分子量約2010で
5 あった。

得られたポリオルトエステルは、無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約100%であった。

硬化性組成物IIの調製

実施例36

10 製造例7で得た60%アクリル樹脂溶液（AR-2）16.7部に、デスマデュールN-3300（住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアヌレート体）9.9部、実施例1で得たポリオルトエステル3.0部、キシレン4.0部、3-メトキシブチルアセテート0.7部及びNacur e 5543（「ネイキュア5543」、米国、キング・インダストリーズ社製、スルホン酸系酸触媒溶液、有効成分約25%）0.9部を配合し、均一に混合して不揮発分65%の硬化性組成物を得た。

実施例37～46及び比較例6～10

実施例36において、配合組成を後記表4に示すとする以外は実施例36と同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。実施例46及び比較例10で得られた硬化性組成物は不揮発分60%であり、実施例37～45及び比較例6～9で得られた各硬化性組成物はいずれも不揮発分65%であった。

表4における（註）は、下記の意味を有する。

（注6）サイメル303：三井サイテック（株）製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約100%。

25 上記実施例36～46及び比較例6～10で得られた各硬化性組成物について、硬化塗膜のゲル分率、塗膜硬度及び耐溶剤性について下記試験方法に基づいて試験を行った。これらの試験結果を後記表4に示す。更に実施例36～46及び比較例6～10で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表4に記載する。また、各硬化性組成物は、いずれも、相溶性、基材への濡れ性が良好であった。

試験方法

ゲル分率：アクリルシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約 $3.0 \mu\text{m}$ となるよう
に塗布し、 140°C で30分間乾燥させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フ
リー塗膜をアセトン中にて、還流下で6時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量か
ら次式に従ってゲル分率(%)を求めた。

$$\text{ゲル分率} (\%) = (\text{抽出後の塗膜重量} / \text{抽出前の塗膜重量}) \times 100$$

塗膜硬度：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約 $3.0 \mu\text{m}$ となるよ
うに塗布し、 140°C で30分間乾燥させた塗膜について、 20°C において、微
小硬度計（松沢精機社製の製品「DMH-2型」）にて荷重 25 g 、荷重負荷時
間 20 秒 の条件にてヌープ硬度を測定した。値が大きいほど硬度が高くなる。

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約 $3.0 \mu\text{m}$ となるよ
うに塗布し、 140°C で30分間乾燥させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた3
枚重ねのガーゼにて、塗面に約 1 kg/cm^2 の荷重をかけて約 5 cm の長さの
間を 20 往復させた後の塗面状態を下記基準により評価した。

15 ○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好

△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る

×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

20

25

20

25

5

10

15

表 4

		実施例										比較例					
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	6	7	8	9	10
基体 ボリマー	アクリル樹脂溶液AR-2	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7				16.7	16.7			
	アクリル樹脂溶液AR-3												16.7				16.7
	ポリエステル溶液PE-2												16.7	16.7			16.7
	デスマデュールN-3300	9.9	9.5	8.7	9.2	9.7				10.3			4.1		4.5		16.7
硬化剤 ポリマー	サイメル303(注6)									4	4	4	4	4	4	4	4
	アクリル樹脂溶液AR-4												16.7				16.7
	実施例1	3					3			3			3				
	実施例3		3				3			3			3				
オルト エステル	実施例4			2									3				
	実施例8				4												
	実施例35					3											
	キシレン	4.0	3.8	3.1	4.2	3.9	1.5	1.5	1.9	1.8	1.0	0.2	0.2	0.5	0.2		
溶剤 溶媒	3-メトキシシチル アセテート	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	0.3	0.3									
	Nacure 5543	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
	ドデシルトリブチルア ンモニウムプロマイド												0.2				0.2
	不揮発分(%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	60
試験結果	粘度	DE	CD	E-	C	G-	F	E	I-	MN	JK	P	PQ	K-	V+	U-	Q
	ゲル分率(%)	99	99	99	99	99	98	98	99	97	98	97	99	98	99	98	98
	塗膜硬度(ヌーブ硬度)	10	10	11	8	12	13	14	11	13	14	8	9	13	10	12	6
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

実施例3 6と比較例6、実施例4 1と比較例7、実施例4 3と比較例8、実施例4 4と比較例9、実施例4 6と比較例1 0のそれぞれを比較してみると、いずれにおいてもポリオルトエステルの添加により、硬化性や硬度を低下させることなく、同等の不揮発分、溶剤組成において硬化性組成物が低粘度化していること 5 が判る。

以上のことから、本発明による硬化性組成物IIは、ポリオルトエステルを添加することにより、塗膜性能等を低下させることなく低粘度化が達成できるので、特にハイソリッド塗料用のバインダーとして有用である。

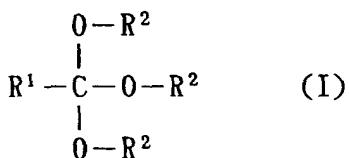
産業上の利用可能性

10 本発明のポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、分子設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。本発明のポリオルトエステルは、ゲル化や著しい粘度上昇を伴うことなく製造することが可能であり、低粘度で分子量制御を容易に行うことができる。また、本発明のポリオルトエステルは、
15 縮合により生成するアルコールを留去できる通常のポリエステル樹脂製造装置と同様の装置にて製造することができるので、別段特殊な装置は必要なく、容易に製造できる点からも工業的に有用なものである。

本発明の硬化性組成物は、ポリオルトエステルと硬化剤を含有する組成物であり、ポリオルトエステルは、上記のとおり、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。また、本発明の硬化性組成物Iは、水酸基含有化合物における水酸基がオルトエステルによってブロック化されているため、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固体分化が可能であり、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性に
25 優れている。

請求の範囲

1. (a) 下記式 (I)



式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の R^2 は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、で示されるオルトエステル、

10 (b) α -グリコール及び β -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

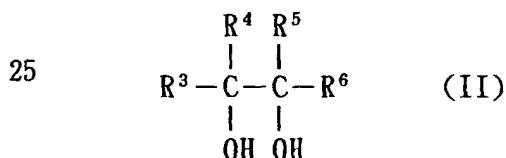
(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル。

15 2. オルトエステル(a)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル及びオルト酪酸エチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

20 3. オルトエステル(a)が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

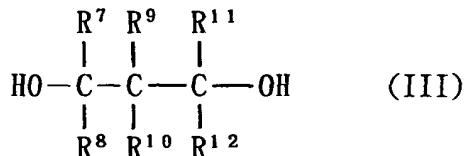
4. グリコール化合物(b)が、下記式(II)



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフ

エニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR¹、R⁴、R⁵及びR⁶で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、またR⁴及びR⁵はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成してもよい。

5 で示されるα-グリコール及び下記式（III）



10 式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつR⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、またR⁷及びR⁹、又は15 R⁷、R⁹及びR¹¹は、これらが直接結合する炭素原子と一緒にになって環状構造を形成してもよい。

で示されるβ-グリコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

5. α-グリコールが、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、20 1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ジヒドロキシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物、グリセリンモノアセテート(α体)、グリセリンモノステアレート(α体)、3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール及び3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールよりなる群から選ばれる請求の範囲第4項に25 記載のポリオルトエステル。

6. β-グリコールが、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオー

ル、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタンジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、グリセリンモノアセテート(β体)及びグリセリンモノステアレート(β体)よりなる群から選ばれる請求の範囲第4項に記載のポリオルトエステル。

7. グリコール化合物(b)が、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペնタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペնタンジオール及び2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

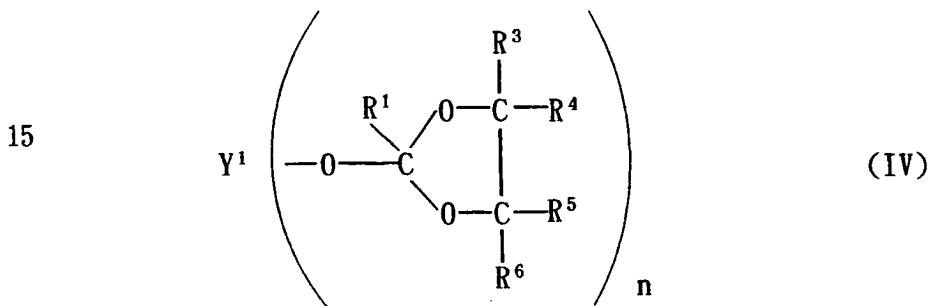
8. 水酸基含有化合物(c)が、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペնタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペնタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2, 2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ジエポオキシドのカルボン酸付加物、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール

ル、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタ
 ン、トライメチローラクプロパン、ジトリメチローラクプロパン、トリス(2-ヒドロ
 キシエチル)イソシアヌレート、グルコン酸及び3個以上の水酸基を含有するポ
 リマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第1項
 5 に記載のポリオルトエステル。

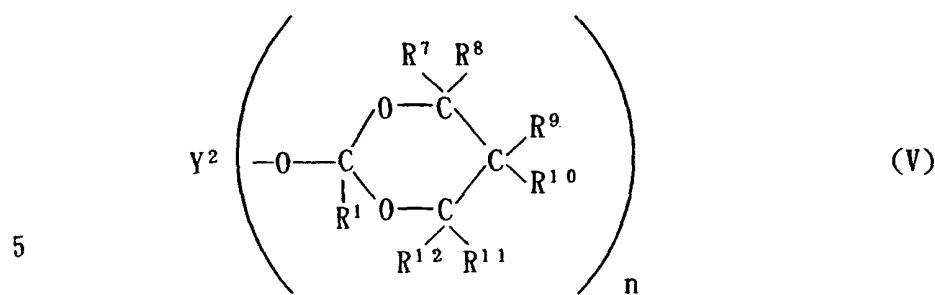
9. 水酸基含有化合物(c)が、分子量が90~100,000の範囲内にあり、かつ水酸基価が20~1,850mg KOH/gの範囲内にあるものである請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

10. 水酸基含有化合物(c)中の水酸基が、オルトエステル(a)とグリコ
 10 ール化合物(b)で構成される5員環又は6員環のオルトエステルによってブロックされてなる請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

11. 下記式(IV)



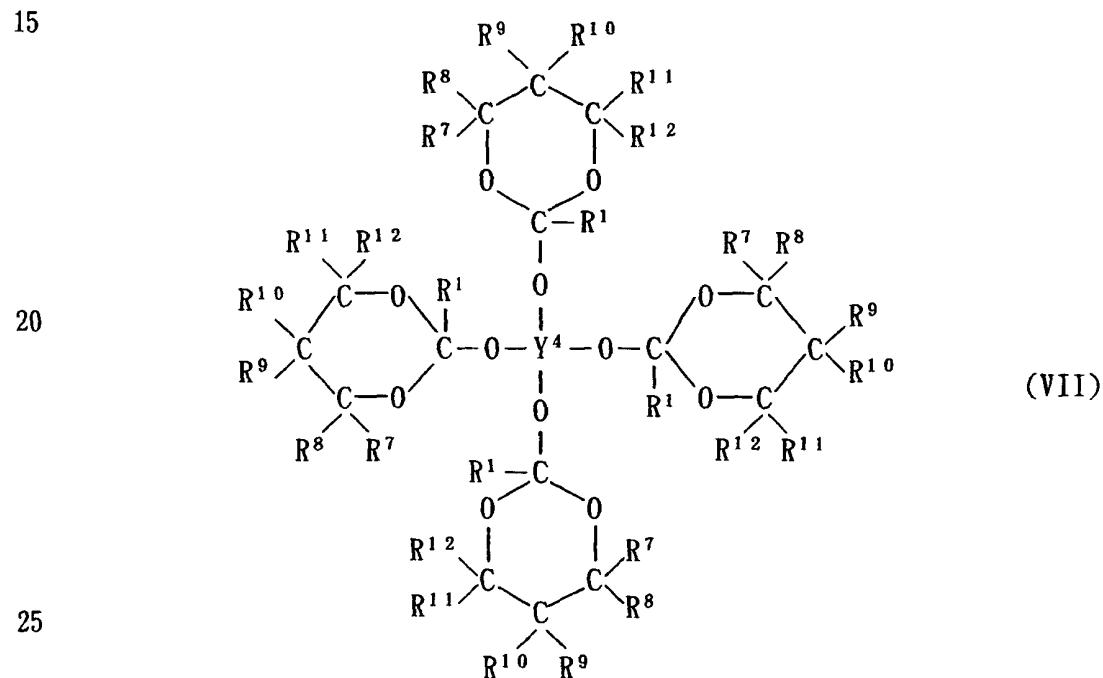
20 式中、Y¹は1分子中に2~6個の水酸基を有する化合物から該2~6個の
 水酸基を除いた2~6価の残基を表し、R¹、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は請求
 の範囲第1項及び第4項で定義したとおりであり、nは2~6の整数を表す、
 又は下記式(V)



式中、 Y^2 は1分子中に2~6個の水酸基を有する化合物から該2~6個の水酸基を除いた2~6価の残基を表し、 R^1 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は請求の範囲第1項及び第4項で定義したとおりであり、 n は2~6の整数を表す、

10
示される構造を有するものである請求の範囲第1項に記載のポリオルトエスチル。

12. 下記式 (VII)



25

式中、 Y^4 は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を除いた残基を表し、 R^1 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は請求の範囲第1項及び第4項で定義したとおりである、

で示される構造を有するものである請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル。

13. 請求の範囲第1項に記載のオルトエステル(a)とグリコール化合物(b)と水酸基含有化合物(c)を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。

14. 水酸基含有化合物(c)中の水酸基1当量に対して、オルトエステル(a)を0.05~5モルの範囲内、及びグリコール化合物(b)を0.05~5モルの範囲内の割合で反応させる請求の範囲第13項に記載の方法。

15. (A) 請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステルと、
10 (B) 水酸基と反応性を有する基をもつ硬化剤
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

16. 硬化剤(B)が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

17. 硬化剤(B)が、ポリイソシアネート化合物及びアミノ樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

18. ポリオルトエステル(A)と硬化剤(B)を、(A)/(B)の固形分重量比で95/5~20/80の範囲内で含有する請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

19. 酸触媒をさらに含有する請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

20. 酸触媒がスルホン酸化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系化合物及び有機リン酸系化合物の中和物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲第19項に記載の硬化性組成物。

21. 塗料組成物、接着剤又はインキの形態にある請求の範囲第15項記載の硬化性組成物。

22. (1) 下記硬化剤(2)と反応性を有する基体ポリマー、
(2) 水酸基と反応性を有する基をもち且つ基体ポリマー(1)と反応

性を有する硬化剤、
及び

(3) 請求の範囲第1項に記載のポリオルトエステル
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

5 23. 基体ポリマー(1)が、20~300mgKOH/gの範囲内の水酸基
価及び1,000~30,000の範囲内数平均分子量を有する水酸基含有ポリ
マーである請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

24. 基体ポリマー(1)が、水酸基含有アクリル樹脂及び水酸基含有ポリエ
ステル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーである請求の範囲
10 第22項に記載の硬化性組成物。

25. 硬化剤(2)が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基
含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水基を
有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲
第22項に記載の硬化性組成物。

15 26. 硬化剤(2)が、ポリイソシアネート化合物及びアミノ樹脂よりなる群
から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求の範囲第22項に記載
の硬化性組成物。

27. 基体ポリマー(1)、硬化剤(2)及びポリオルトエステル(3)を、
(1)、(2)及び(3)成分の固形分合計100重量部に基いて、(1)成分
20 20~89重量部、(2)成分5~70重量部、及び(3)成分1~40重量部
の範囲内で含有する請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

28. 酸触媒をさらに含有する請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

29. 酸触媒がスルホン酸化合物、スルホン酸化合物の中和物、有機リン酸系
化合物及び有機リン酸系化合物の中和物よりなる群から選ばれる少なくとも1種
25 の化合物である請求の範囲第28項に記載の硬化性組成物。

30. 塗料組成物、接着剤又はインキの形態にある請求の範囲第22項に記載
の硬化性組成物。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C07D317/00-72, C07D319/00-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Narain, R. P. & Kaur. A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.), 21 March, 1991 (21.03.91) & US, 5030457, A & JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT), 23 September, 1998 (23.09.98) & DE, 19711758, A & JP, 10-306090, A & US, 5932747, A	11-14
PA	JP, 2000-144040, A (KANSAI PAINT CO., LTD.), 25 May, 2000 (25.05.00) (Family: none)	11-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2000 (05.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06220

B x I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1-10,15-30 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 1 is not considered to contain a clear statement so that a definite chemical structure of the claimed compound can be understood. For the same reason, it is not considered that the compounds and compositions containing that compound which are disclosed in claims 2-10 and 15-30, in which claim 1 is referred to, are clear.
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int CL. C07D317/34, C07D319/06, C09D11/10, C09D167/00, C09J167/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int CL. C07D317/00-72, C07D319/00-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Narain, R. P. & Kaur, A. J., Indian J. Chem., 17B(1979), 189-191	11-14
A	WO, 91/3510, A1 (PHARMACEUTICAL DELIVERY SYSTEMS, INC.) 21.3月.1991 (21.03.91) &US, 5030457, A &JP, 5-502465, A	11-14
A	EP, 866065, A1 (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 23.9月.1998 (23.09.98) &DE, 19711758, A &JP, 10-306090, A &US, 5932747, A	11-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大宅 郁治

印:

4P 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 2000-144040, A (関西ペイント株式会社) 25.5月.2000 (25.05.00) ファミリーなし	11-14

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲 1-10, 15-30 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求項1は、係る化合物の化学構造を具体的に把握できるほどに明確に記載されているとは認められない。そして、請求項1を引用している請求項2-10, 15-30に記載されている化合物、及び該化合物を含有する組成物についても同様の理由から明確なものとは認められない。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

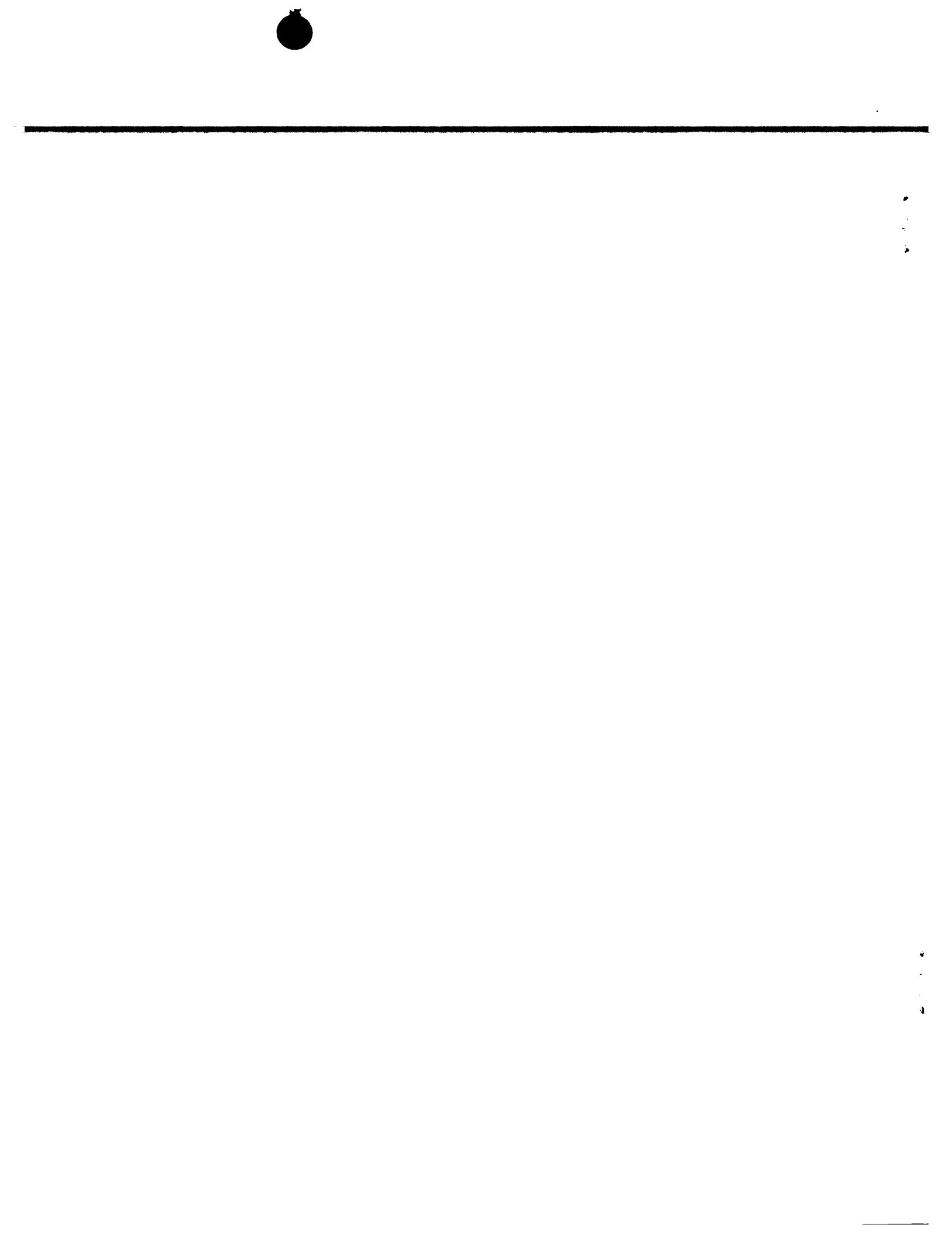
第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	WASHINGTON, D.C., U.S.A. ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/JP00/06220	Applicant's or agent's file reference K-230Kanpe
International filing date (day/month/year) 12 September 2000 (12.09.00)	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
Applicant ISAKA, Hisashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

22 March 2001 (22.03.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32(2)(b)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 01 mars 2002 (01.03.02)	ODAJIMA, Heikichi Odajima Patent Office Nippon Jitensha Bldg. 9-15, Akasaka 1-chome Minato-ku Tokyo 107-0052 JAPON
Applicant's or agent's file reference K-230Kanpe	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/06220	International filing date (day/month/year) 12 septembre 2000 (12.09.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address HONMA, Hiroyuki Kansai Paint Co., Ltd. Hiratsuka-ryo 13-2, Higashiyawata 4-chome Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0016 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address HONMA, Hiroyuki Kansai Paint Co., Ltd. Hiratsuka-ryo 13-12, Higashiyawata 4-chome Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0016 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

